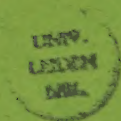


ÜBER DIE SYNTHESE VON
VAN-DER-WAALS-CLUSTERN AROMATISCHER
MOLEKÜLE IM ÜBERSCHALLDÜSENSTRAHL
UND
IHRE UNTERSUCHUNG MIT LASERINDUZierter
RESONANTER ZWEI-PHOTONEN-IONISATION

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereiches Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Rademann
aus Diestelow/Meckl.

1983



ÜBER DIE SYNTHESE VON VAN-DER-WAALS-CLUSTERN
AROMATISCHER MOLEKÜLE IM ÜBERSCHALLDÜSENSTRAHL
UND
IHRE UNTERSUCHUNG MIT LASERINDUZIERTER
RESONANTER ZWEI-PHOTONEN-IONISATION

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

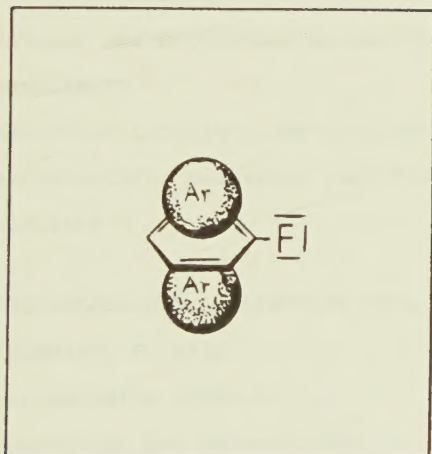
vorgelegt von
Klaus Rademann
aus Diestelow/Meckl.

Leiter der Arbeit: Prof. Dr. H. Baumgärtel

1. Referent : Prof. Dr. H. Baumgärtel

2. Referent : Prof. Dr. W. Plieth

Tag der letzten mündlichen Prüfung : 2.9.1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546605_0002

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	3
	- Bedeutung von van der Waals Molekülen	3
	- Synthese der Cluster	4
	- Experimentelle Untersuchungen an Clustern	5
	- Problemstellung	8
II	METHODISCHE GRUNDLAGEN	9
	1. Erzeugung und Eigenschaften des Überschall- Düsenstrahls	9
	2. Seeded-beam-technique und Clusterbildung	13
	3. Laserinduzierte resonante Zwei-Photonen- Ionisation	17
III	EXPERIMENTELLER UND APPARATIVER TEIL	21
	1. Allgemeines Prinzip	21
	2. Experimentelle Details	24
	a) Erzeugung des Düsenstrahls	24
	- Düsenstrahlapparatur	24
	- Pumpsystem	24
	- Düsenstrahlquelle	27
	b) Synthese gemischter van der Waals Cluster	29
	c) Lasersystem für 1C-R2PI-Experimente	30
	d) Lasersystem für 2C-R2PI-Experimente	32
	e) Flugzeitmassenspektroskopie	34
	f) Datenverarbeitung; Nachweis- und Steuer- elektronik	36

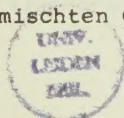
IV	MESSERGEBNISSE UND IHRE INTERPRETATION	38
1.	Strahldiagnostik; Relaxation der Rotationen und Vibrationen; Clusterbildung	38
2.	Elektronenspektroskopie der Fluorbenzol - Argon Cluster	54
a)	$S_1 \leftarrow S_0$ - R2PI-Spektren von Fluorbenzol- Ar_n - Komplexen	54
b)	Dissoziative Photoionisation der Cluster	61
c)	Mikroskopische Solvatationseffekte	63
3.	Ionisationspotentiale von FB und FB-Ar	67
a)	Ionisationspotential von Fluorbenzol	67
b)	Ionisationspotential von FB-Ar	71
4.	$S_1 \leftarrow S_0$ Spektren der homogenen Cluster	74
a)	Benzol-vdW - Komplexe	74
b)	R2PI-Spektrum von Toluol ₂	76
c)	$S_1 \leftarrow S_0$ Spektren der (Fluorbenzol) _n -Cluster	78
5.	Fluorbenzol- CCl ₄ -van der Waals- Cluster	83
6.	Fluorbenzol-Dioxan Cluster	87
7.	Fluorbenzol- Wasser Aggregate	92
8.	Fluorbenzol-Methanol-Cluster	95
IV	ZUSAMMENFASSUNG	103
V	LITERATURVERZEICHNIS	105

1) EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Van der Waals (vdW) Moleküle /1-4/ bestehen in der Regel aus chemisch stabilen Teilchen, die durch elektrostatische und Dispersionskräfte zusammengehalten werden. Die charakteristischen Eigenschaften der vdW-Moleküle sind die kleine Bindungsenergie (einige kJ/mol) sowie der große Abstand zwischen den Clusterkomponenten (typisch 3-5 Å).

Die Bedeutung der vdW-Komplexe ergibt sich aus der Tatsache, daß sie als Bindeglieder zwischen den isolierten Teilchen der Gasphase und der kondensierten Phase aufgefaßt werden können. Das Studium der geometrischen Strukturen sowie der Energetik und Dynamik von vdW-Clustern, angefangen bei Dimeren über Oligomere definierter Größe bis hin zur kondensierten Phase, kann daher wesentliche Beiträge zum grundsätzlichen Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkung liefern /5-7/. Dies gilt für solche Phänomene wie homogene Kondensation /8/, Aerosolbildung, Katalyse /9,10/ und Eigenschaften solvatisierter Moleküle /11-14/.

Im Hinblick auf chemische Fragestellungen gewinnen vdW-Cluster organischer Moleküle zunehmendes Interesse. Dies gilt insbesondere für heterogene Komplexe, die als partiell solvatisierte Moleküle aufgefaßt werden können. Die Untersuchung dieser gemischten Cluster ermöglicht



Aussagen über Solute-Solvent Wechselwirkungen und über die Beeinflussung der Reaktivität von Molekülen durch definierte Solvathüllen. Die Geschwindigkeit und Selektivität chemischer Reaktionen als Funktion des Lösungsmittels /11-14/, eines der faszinierendsten Phänomene der Chemie, kann durch das Studium von vdW-Clustern definierter Zusammensetzung zum ersten Mal direkt auf mikroskopischer Basis untersucht werden.

Die Synthese von vdW-Clustern erfolgt heutzutage routinemäßig in modernen Düsenstrahlapparaturen mit Hilfe der seeded-beam-technique /5,7,15-17/. Dazu läßt man ein Gasgemisch, bestehend aus einem Edelgas und dem Dampf der zu untersuchenden Substanz gemeinsam durch eine kleine Düse adiabatisch ins Vakuum expandieren. Das Edelgas liegt in großem Überschuß vor und dient als Trägergas. Es kühlt sich infolge der adiabatischen Expansion extrem ab und wirkt als Kältebad für die in kleiner Konzentration vorhandenen polyatomigen Moleküle, die durch inelastische Zweierstöße mit Edelgasatomen rotatorisch und vibratorisch abgekühlt werden. Die Relaxation dieser Freiheitsgrade erfolgt während der Düsenstrahlexpansion fern vom thermischen Gleichgewicht und resultiert in einer Nicht-Boltzmann-Verteilung für die Besetzung der inneren Freiheitsgrade. D. h., das Ausmaß der Abkühlung ist individuell für jeden einzelnen Freiheitsgrad. Bei entsprechender Konzentration der "geseedeten" Komponenten bilden sich kleine Cluster,

deren Wachstum über Oligomere bis zur Kondensation (Tröpfchenbildung) fortschreiten kann. Der Mechanismus der Dimerenbildung erfordert inelastische Dreierstöße, wobei die freiwerdende Bindungsenergie auf die Translationsfreiheitsgrade der Edelgasatome übertragen wird. Daran anschließende Zweierstöße des Clusters mit den Edelgasatomen kühlen die inneren Freiheitsgrade des vdW-Komplexes stark ab. Mit fortschreitender Entfernung von der Düse nimmt die Strahldichte und somit die Stoßhäufigkeit sehr schnell ab. Es kommt zu einem Einfrieren der Besetzungswahrscheinlichkeiten für die inneren Freiheitsgrade. Mit Hilfe eines Skimmers und Kollimators wird der Kern des Düsenstrahls in die Hochvakuumkammer überführt, wo die vdW-Cluster unter stoßfreien Bedingungen untersucht werden können.

Die experimentellen Untersuchungen an definierten Clustern basieren in der Regel auf spektroskopischen Methoden, angefangen bei der Radio- und Mikrowellenspektroskopie /18/ bis hin zur Verwendung von Vakuum-UV-Strahlung /19/. Für die Analyse der Strahlzusammensetzung ist die Massenspektrometrie mit elektronenstoßinduzierter Ionisation von Bedeutung; allerdings wird das Massenspektrum durch Fragmentation ionisierter Teilchen stark beeinflusst /20/.

Zur Untersuchung der Änderung der Eigenschaften von Clustern, die sich nur um ein Solvatmolekül unterscheiden,

ist der Laser als Strahlungsquelle wegen seiner Schmalbandigkeit und hohen Leistungsdichte anderen Lichtquellen weit überlegen /16/.

Die Elektronenspektroskopie von vdW-Komplexen erfolgt mit den Methoden der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) /5,7, 15-17/ und der laserinduzierten resonanten Zwei-Photonen-Ionisation (R2PI) /21-25/. In Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer hat die zweite Methode den entscheidenden Vorteil, zusätzlich zum Absorptionsverhalten direkt die Identifikation der absorbierenden Teilchen zu erlauben. Bei der R2PI ist der erste Absorptionsschritt resonant mit einem elektronisch angeregten Zustand eines Moleküls oder Clusters. Dieser Zustand kann durch Fluoreszenz und intramolekulare (strahlungslose) Prozesse entvölkert oder durch Absorption eines zweiten Photons ionisiert werden (das Ionisationspotential muß kleiner als die doppelte Photonenenergie sein; diese Bedingung ist für die meisten Aromaten erfüllt, wenn das erste Photon den S_1 -Zustand anregt). Die Ionisation erfolgt mit praktisch konstantem Querschnitt. Deshalb liefert die Ionenausbeute als Funktion der anregenden Wellenlänge ein Spektrum, das allein das Absorptionsverhalten des Zwischenzustandes charakterisiert. Die massen- und energieaufgelösten R2PI-Spektren liefern direkt mikroskopische Solventshifts und erlauben Aussagen über die intermolekularen Schwingungen im S_1 -Zustand.

Die laserinduzierte R2PI ist eine "sanfte" Methode zur Erzeugung von Ionen, weil die auf die Molekülionen übertragene innere Energie meistens nicht ausreicht, um chemische Bindungen zu spalten /26,27/. Demzufolge zeigt ein R2PI-Massenspektrum nur den Molpeak des ionisierten Teilchens. Allerdings können die schwachen Bindungen in einem vdW-Cluster nach erfolgter Ionisation gespalten werden, ein Prozeß, der oft beobachtet wird und leicht zur Verfälschung der R2PI-Spektren führen kann. Wenn verschiedene Cluster resonant bei unterschiedlichen Wellenlängen absorbieren, kann durch Vergleich der massen- und energieaufgelösten R2PI-Spektren das Fragmentationsverhalten ionischer Cluster abgeschätzt werden.

Weitergehende Aussagen über Cluster im ionischen Zustand können durch Anwendung der two-colour-R2PI /23/ gewonnen werden. Dazu benutzt man zwei durchstimbare Farbstofflaser, die zeitlich synchronisiert sein müssen, am einfachsten durch Anwendung eines gemeinsamen Pumplasers. Mit dem ersten Photon wird ein wohldefinierter Cluster in seinem elektronisch angeregten Zustand präpariert und dann mit einem zweiten Photon anderer Wellenlänge ionisiert. Die Durchstimmung der Energie des zweiten Photons erlaubt die Bestimmung solch wichtiger Größen wie Ionisationspotentiale und Fragmentationspotentiale von partiell solvatisierten Molekülen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, in einer kontinuierlich arbeitenden Überschalldüsenstrahlapparatur vdW-Cluster organischer Moleküle zu synthetisieren. Die optimalen Synthesebedingungen : Druck, Temperatur, Düsen-Skimmer-Abstand, Düsenöffnung, Art des Trägergases, Mischungsverhältnis und Konzentrationen der geseedeten Komponenten sind (mangels theoretischer Vorhersagen über die Clusterbildung) in jedem Einzelfall empirisch zu ermitteln. Bei Düsenstrahlexpansionen ist es nicht möglich, selektiv einen Cluster zu synthetisieren, vielmehr entsteht eine oft breite Verteilung von vdW-Komplexen.

Deshalb ist für die Strahldiagnostik (Zusammensetzung des Strahls; Einfluß der Expansionsparameter auf die Abkühlung und Bildung von vdW-Molekülen) eine leistungsfähige Methode erforderlich, wie sie die laserinduzierte R2PI in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer darstellt. Sie ermöglicht nicht nur den empfindlichen Nachweis von Teilchen (Detektion von Ionen), sondern erlaubt auch clusterselektive Untersuchungen, wenn durch schrittweise Solvation spezifische Verschiebungen in den Elektronenspektren von Clustern hervorgerufen werden.

Als Modellsubstanzen für diese Experimente wurden Benzol und monosubstituierte Derivate gewählt. Sie sind hinsichtlich der konventionellen Elektronenspektroskopie umfassend untersucht, für die R2PI gut geeignet und in der Chemie von überragendem Interesse.

II. METHODISCHE GRUNDLAGEN

1. Erzeugung und Eigenschaften des Überschalldüsenstrahls

Überschalldüsenstrahlquellen eignen sich in hervorragender Weise für die Erzeugung von intensiven Molekularstrahlen / 28 - 33/. Sie bestehen im Prinzip aus einer Hochdruckzelle (HZ), einer Düse mit einer kleinen Öffnung D , einem Skimmer Sk und weiteren kollimierenden Elementen, um die geometrische Ausdehnung des Strahls festzulegen (Abb. 1) Erforderlich sind in jedem Fall ausreichende Pumpkapazitäten, um das Vakuum in der Expansionskammer ($p_1 < 10^{-3}$ mbar) aufrechtzuerhalten.

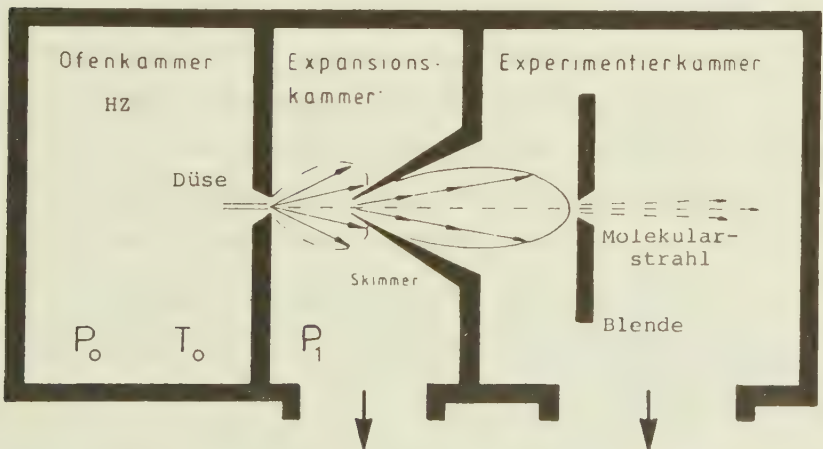


Abb.1 : Prinzip einer Düsenstrahlexpansion als Quelle eines Molekularstrahls; mit Hilfe eines Skimmers wird der Kern des Düsenstrahls in die Experimentierkammer überführt.

Die Intensität eines Überschall-Molekularstrahls ist im Vergleich zum effusiven Molekularstrahl um mehrere Größenordnungen höher. Bei einer effusiven Strahlquelle ist der Druck p_0 im Vorratsgefäß so klein, daß die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen sehr viel größer als die Düsenöffnung D ist. Die Teilchen effundieren dann unter stoßfreien Bedingungen ins Vakuum. Bei Überschalldüsenstrahlquellen ist dagegen der Druck p_0 so hoch, daß die mittlere freie Weglänge um Größenordnungen kleiner als die Düsenöffnung ist. Dies hat zur Folge, daß das Gas als makroskopisches System ins Vakuum strömt, ein Prozeß, der durch die Hydrodynamik beschrieben werden kann. Während der Expansion erfolgen in der Düse und unmittelbar dahinter sehr viele Teilchenstöße (vorzugsweise in Flußrichtung), die die charakteristischen Eigenschaften des Molekularstrahls festlegen. Unter bestimmten Bedingungen (Abwesenheit von Viskositätseffekten, Wärmeleitung, Schockwellen) kann die Expansion als adiabatisch betrachtet werden und unter diesen Bedingungen sind Druck p , Temperatur T , Dichte ρ und die Machzahl M durch folgende Relation miteinander verknüpft (gültig für ein ideales Gas) /16,34/ :

$$T/T_0 = (p/p_0)^{(\kappa-1)/\kappa} = (\rho/\rho_0)^{\kappa-1} = \left[1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2 \right]^{-1} \quad (1)$$

Die Größen mit dem Index 0 beziehen sich auf das Gas in der Hochdruckzelle; die Größen ohne Index beschreiben die Eigenschaften des Gases im Molekularstrahl. κ ist das Verhältnis der Molwärmen C_p/C_v (= 1.67 für ein Edelgas)

und M bedeutet die Machzahl, die als Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit v und der lokalen Schallgeschwindigkeit a definiert ist:

$$M = \frac{v}{a} \quad \text{mit } a = (\kappa \cdot k \cdot T / m)^{1/2}$$

k ist die Boltzmann-Konstante und m die Masse eines Edelgasatoms.

Während der adiabatischen Düsenstrahlexpansion sinkt die Translationstemperatur des Gases. Demzufolge nimmt auch die lokale Schallgeschwindigkeit ab und die Machzahl M wächst. Sobald $M > 1$ ist, spricht man von einer Überschall-expansion. Die Machzahl M ist ein Maß für die Qualität eines Gasstrahls, wie man folgenden Beziehungen /33/ entnimmt:

$$\text{Intensität des Strahls} \quad I \sim M^2$$

$$\text{Geschwindigkeitsauflösung} \quad \frac{\Delta v}{v} \sim \frac{1}{M}$$

Abb. 2 zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen für drei verschiedene Machzahlen. Je größer M , umso enger ist die Verteilung und umso tiefer ist die Translationstemperatur.

Mit fortschreitender Entfernung von der Düse nimmt die Teilchendichte und somit auch die Anzahl der Zweierstöße stark ab. Wenn praktisch keine Stöße mehr auftreten, erreicht die Machzahl einen Grenzwert M_t (terminal mach-number).

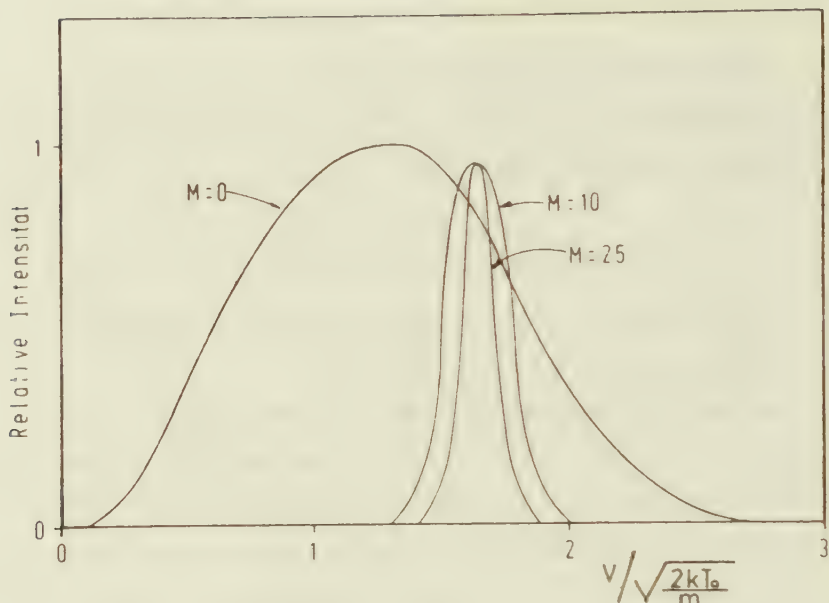


Abb.2 : Geschwindigkeitsverteilung in einem Molekularstrahl für verschiedene Machzahlen M . Die Halbwertsbreite der Verteilung ist ein Maß für die Translationstemperatur T_{trans} / 33 /.

M_t hängt vom Produkt $p_0 D$ ab und für Argon gilt / 16, 34 /.
 $M_t = 133 (p_0 D)^{0.4}$ wobei p_0 der Gesamtdruck in atm und D die Düsenöffnung in cm ist. Zusammen mit Gleichung (1) ergibt sich für die Endtemperatur der Translation folgende Beziehung :

$$(2) \quad \frac{T_{\text{trans}}}{T_0} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot (\kappa - 1) \cdot \left[133 (p_0 D)^{0.4} \right]^2}$$

Für eine typische Ar-Expansion berechnet man mit $p_0=3\text{atm}$, $D=10^{-2}\text{cm}$, $T_0=300\text{K}$, $\kappa=5/3$ eine Endtemperatur : $T_{\text{trans}}=1,1\text{K}$.

2. Seeded-beam-technique und Clusterbildung

Für polyatomige Moleküle ist $\kappa = C_p/C_v$ nur geringfügig größer als 1 und demzufolge ist die Abkühlung während der adiabatischen Expansion gering (s. Gleichung 1). Große Moleküle werden effizient abgekühlt, wenn sie gemeinsam mit einem Edelgas adiabatisch ins Vakuum expandieren /5, 7, 15-17/. Das Edelgas kühlt sich translatorisch stark ab und dient als Kältebad für die in kleiner Konzentration vorhandenen Moleküle (seeded-beam-technique). Das prinzipielle Abkühlverhalten eines polyatomigen Moleküls unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen ist in Abb. 3 dargestellt. Den einzelnen Freiheitsgraden des Moleküls werden bestimmte Temperaturen zugeordnet :

$T_{\text{rot}}, T_{\text{vib}}$: Temperaturen der innere Freiheitsgrade

$T_{\parallel}$: Translationstemperatur parallel zur Strahlachse.

$T_{\perp}$: Translationstemperatur senkrecht zur Strahlachse.

Die Düsenstrahlexpansion erfolgt fern vom thermischen Gleichgewicht und die Temperaturen als Funktion des reduzierten Abstands von der Düse verhalten sich sehr unterschiedlich. Aus mikroskopischer Sicht erfolgt die Abkühlung durch elastische und inelastische Stöße der Edelgasatome mit dem Molekül. Dessen thermische Energie muß auf die Translationsfreiheitsgrade der Atome übertragen werden. Die Wirkungsquerschnitte σ für diesen Energietransfer nehmen für die einzelnen Freiheitsgrade in der Reihenfolge $\sigma_{\text{vib}} \ll \sigma_{\text{rot}} < \sigma_{\text{trans}}$ stark zu.

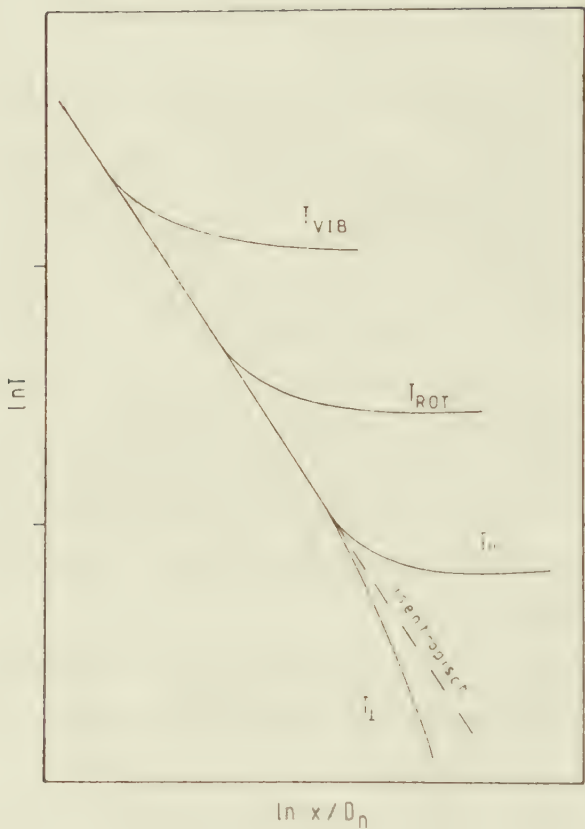


Abb. 3 : Abkühlverhalten der Freiheitsgrade eines mehratomigen Moleküls. In der doppelt-logarithmischen Auftragung ist die Temperatur als Funktion des reduzierten Abstands von der Düse dargestellt. Das 'Einfrieren' der verschiedenen Temperaturen erfolgt im allgemeinen in der angegebenen Reihenfolge und ist für jeden einzelnen Freiheitsgrad individuell. Lediglich die orthogonale Temp. T_1 nimmt ständig ab, weil Teilchen mit einer Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Strahlachse den Strahl verlassen.

Die Abkühlung von Schwingungen erfordert sehr viel mehr Stöße als die der anderen Freiheitsgrade.

Die Stoßhäufigkeiten nehmen mit zunehmender Entfernung von der Düse ab und die Endtemperaturen erreichen bestimmte Endwerte. Lediglich die orthogonale Temperatur $T_{\perp}$ sinkt ständig, weil die Teilchen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Strahlachse der Molekularstrahl verlassen können.

Die Synthese von kleinen vdW-Komplexen mit Hilfe der seeded-beam-technique erfordert neben einer tiefen Temperatur eine genügend hohe Teilchendichte, weil (inelastische) Dreierstöße die Bildung von Dimeren A_2 einleiten müssen /3/.



In einem expandierenden Gasgemisch A/R (Moleküle A, Edelgas R,) können außer homogenen Komplexen A_n und R_m auch heterogene Cluster $A_n R_m$ entstehen. Die Verteilungsfunktion dieser neutralen Cluster hängt in komplizierter Weise von folgenden Größen ab :

- Teilchendichten n_R, n_A
- Bindungsenergien A-A, R-R, R-A
- Temperaturen der einzelnen Freiheitsgrade
- Stoßquerschnitte für elastische und inelastische Zweier- und Mehrteilchenstöße.

Mit Hilfe der experimentellen Expansionsparameter (T_0 , P_0 , D, Mischungsverhältnis A/R, Art des Trägergases R) läßt sich die Neutralclusterverteilung über weite Bereiche variieren, angefangen bei kalten Monomeren A, über Dimere A_2 bis hin

zur Bildung von Tröpfchen oder Kristalliten. Eine extensive Clusterbildung hat Konsequenzen für das Abkühlverhalten im seeded beam, denn die freiwerdende Bindungsenergie heizt den Düsenstrahl auf und begrenzt somit die Abkühlung, insbesondere bei der Verwendung von Ar, Kr und Xe als Trägergas. Deshalb wird für die Synthese von kalten homogenen A_n und gemischten Komplexen $A_n B_m$ Helium als Trägergas bevorzugt; denn $A \cdot He_n$ und He_m - Cluster ($m \geq 3$; He_2 ist nicht stabil /35,36/) entstehen erst unter extremen Expansionsbedingungen /36,37/.

Ein großes Problem bei der Clustersynthese ist die empirische Bestimmung der optimalen Expansionsparameter, weil es keine einfachen Nachweismethoden gibt, die die Neutralclusterverteilung in Molekularstrahl abbilden. Die konventionelle Elektronenstoß-Massenspektroskopie (EI-MS) hat sich für die Detektion von schwach gebundenen vdW-Molekülen als ungünstig erwiesen, da durch dissoziative Ionisation die Cluster zerfallen, oft sogar mit 100% Fragmentierungswahrscheinlichkeit. Als Beispiel sei erwähnt, daß Benzol $\cdot Ar_m$ und Tol $\cdot Ar_m$ ($m = 1,2$) mit EI - MS nicht nachweisbar waren /diese Arbeit/.

Dagegen ist die R2PI-MS eine sehr erfolgreiche diagnostische Methode für Moleküle und vdW-Komplexe. Sie ist natürlich nicht universell anwendbar, erlaubt aber zusätzlich zur Detektion die Bestimmung von clusterspezifischen Eigenschaften.

3. Laser-induzierte resonante Zwei-Photonen-Ionisation

Laser-induzierte resonante Zwei-Photonen-Ionisation (R2PI) kann als spezielle Art der Ionisation, aber auch als Spezialfall der Multiphoton-Ionisation angesehen werden. Der historische Hintergrund sowie die Anwendung der Multiphotonen-Ionisation ist in einem Übersichtsartikel von El-Sayed /38/ zusammenfassend dargestellt. Neusser et al. /39/ haben erfolgreich die R2PI mit massenspektroskopischen Nachweis auf polyatomige Moleküle, wie Benzol, angewendet. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Ionisations-Prozesse ist in Abb. 4 am Beispiel des Benzols gezeigt.

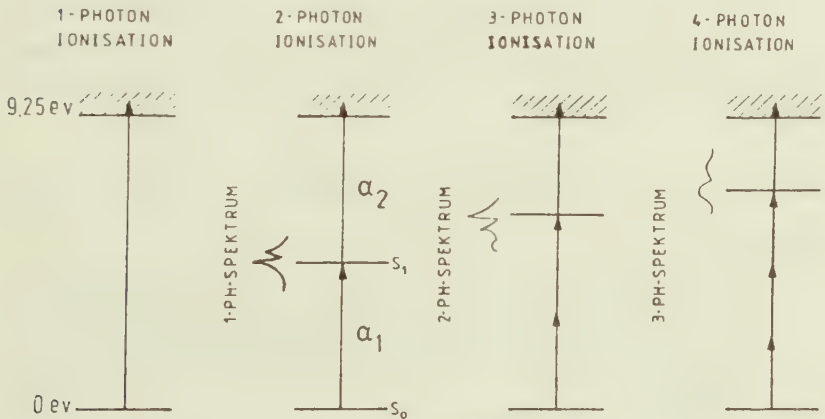


Abb. 4 : Verschiedene Möglichkeiten für die Bildung von Benzol-Kationen. Gezeigt ist das vereinfachte Termschema des Benzols. S_0 : Singlett-Grundzustand; S_1 : erster angeregter Singlettzustand; α_1 und α_2 : Absorptionskoeffizienten, wobei α_1 stark wellenlängenabhängig ist und die Ionenausbeute moduliert.

R2PI ist möglich, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- a) die Energie $E = h \cdot \nu$ des rovibronischen Zwischenzustandes ist größer als die Hälfte des ersten Ionisationspotentials IP_1 , d.h. es muß gelten

$$2 \cdot h\nu > IP_1$$

- b) die Lebensdauer des angeregten Zwischenzustandes sollte größer sein als die zeitliche Pulsbreite des Laserblitzes

- c) die Intensität des Laserlichts muß hinreichend hoch sein, um die sequentielle Absorption zweier Photonen zu gewährleisten. Für Benzol und seine Derivate wurde gezeigt, daß effiziente R2PI möglich ist, wenn

$$I_{\text{Laser}} \gtrsim 10^6 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$$

Für diese moderaten Laserintensitäten ergibt sich eine quadratische Abhängigkeit des Ionenstroms von der Laserintensität:

$$I_{\text{ion}} \sim \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot I_{\text{Laser}}^2$$

Wenn α_2 nicht resonant von der Wellenlänge abhängig ist, was für polyatomige Moleküle wie Benzol gilt, sofern die Energie des zweiten Photons einige 1000 cm^{-1} über dem IP_1 liegt, so kann die auf das Quadrat der Laserintensität

normierte Ionenintensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge als Abbild des Absorptionsverhalten des rovibronischen Zwischenzustandes angesehen werden, d. h. das R2PI-Spektrum entspricht dem konventionellen UV-Absorptionsspektrum:

$$\frac{I_{\text{ion}}}{I_{\text{Laser}}^2} \sim \alpha_1$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für die Interpretation von R2PI-Spektren von van der Waals Clustern, deren UV-Absorptionsspektren nicht mit konventionellen Methoden zugänglich sind, weil erstens die Konzentration der Cluster im Düsenstrahl zu gering ist und zweitens ein Gemisch verschiedener Cluster mit überlappenden Absorptionsbanden vorhanden ist. Erst die R2PI-Massenspektroskopie erlaubt die eindeutige Identifizierung der absorbierenden Spezies.

Bislang wurde nur die sogenannte one-colour R2PI besprochen, bei der nacheinander zwei Photonen der gleichen Wellenlänge absorbiert werden. Mit Hilfe von zwei durchstimbaren Farbstofflasern lassen sich two-colour R2PI (2C-R2PI) Experimente ausführen. Abb. 5 zeigt schematisch die beiden möglichen 2C-R2PI Experimente. Entweder wird $h\nu_2$ festgehalten und $h\nu_1$ variiert oder umgekehrt, mit fester Energie $h\nu_1$ wird ein definierter Zwischenzustand bevölkert und die Durchstimmung von $h\nu_2$ erlaubt dann die Bestimmung solcher Größen wie IP's oder Fragmentationsauftrittspotentiale (FAP's).

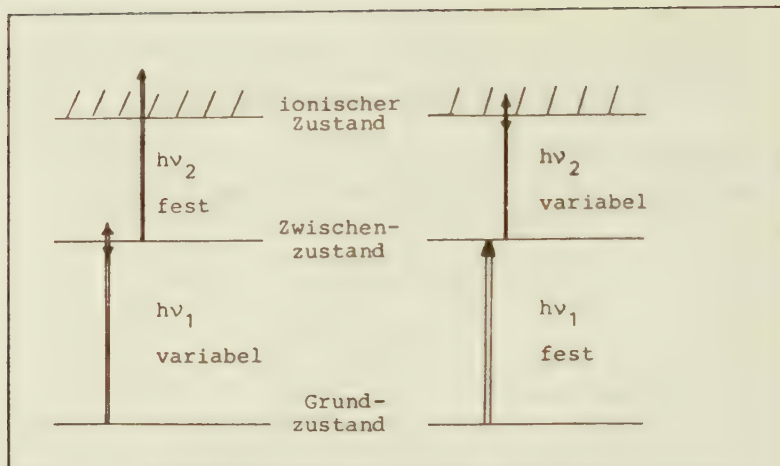


Abb. 5 : Two-colour resonante Zwei-Photonen-Ionisation
(2C-R2PI)

Für beide Experiment-Typen gibt es Beispiele: Smalley und Mitarb. /22/ bestimmten die $S_1 \leftarrow S_0$ Spektren von Benzol-clustern $(\text{Benzol})_n$ mit $n = 2, 3, 4$. Schlag und Mitarb. /23/ ermittelten die Ionisationspotentiale des S_1 -Zustandes von Benzol und Benzol-Ar.

Diese Experimente sind in jedem Fall schwierig durchzuführen, weil erstens zwischen beiden Laserpulsen ein definierter zeitlicher Zusammenhang bestehen muß und zweitens die räumliche Überlappung von drei Strahlen in einem winzigen Kreuzungsvolumen verlangt wird.

III EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines Prinzip

Abbildung 6 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung für laserspektroskopische Untersuchungen an van der Waals Clustern im Düsenstrahl. Das Prinzip zur Gewinnung von massen- und energieaufgelösten R2PI-Spektren für van der Waals Cluster besteht in folgenden Schritten:

- a) Der durch adiabatische Expansion ins Vakuum erzeugte kontinuierliche Düsenstrahl enthält je nach Wahl der gasdynamischen Parameter unterschiedliche Anteile homogener und heterogener Cluster.
- b) Auf diesen kontinuierlichen Molekularstrahl wird ein senkrecht dazu verlaufender, gepulster UV-Laserstrahl fokussiert.
- c) Im Kreuzungsvolumen beider Strahlen findet die Ionisation derjenigen Cluster statt, die die Resonanzbedingung für die Absorption des ersten Photons erfüllen.
- d) Zum Nachweis und zur Massenanalyse der hier erzeugten Kationen dient ein elektrostatisches Flugzeitmassenspektrometer, welches senkrecht zu Laser- und Düsenstrahl angeordnet ist.

- e) Das Flugzeitmassenspektrum kann auf einem Oszillographenschirm direkt beobachtet werden. Das dazugehörige transiente Analogsignal wird mittels eines wave-form-digitizers digitalisiert und im PDP 11/40 Computer abgespeichert.

Das erste experimentelle Ergebnis der laserinduzierten R2PI ist also ein Flugzeitmassenspektrum, aufgenommen unter konstanten Düsenstrahlbedingungen und bei fester Wellenlänge des Laserlichts.

Der weitere Verlauf der experimentellen Untersuchung besteht dann darin, Flugzeitmassenspektren in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge aufzunehmen. Mit Hilfe dieser Daten wird dann die Ionenintensität eines spezifischen Clusterions als Funktion der Wellenlänge des Laserlichts graphisch als sogenanntes R2PI-Spektrum dargestellt.

Dieses Experiment wurde von Herrn Dr. B. Brutschy konzipiert und aufgebaut. Ihm möchte ich an dieser Stelle besonders danken für die Vermittlung vieler wertvoller experimenteller Erfahrungen und Kenntnisse.

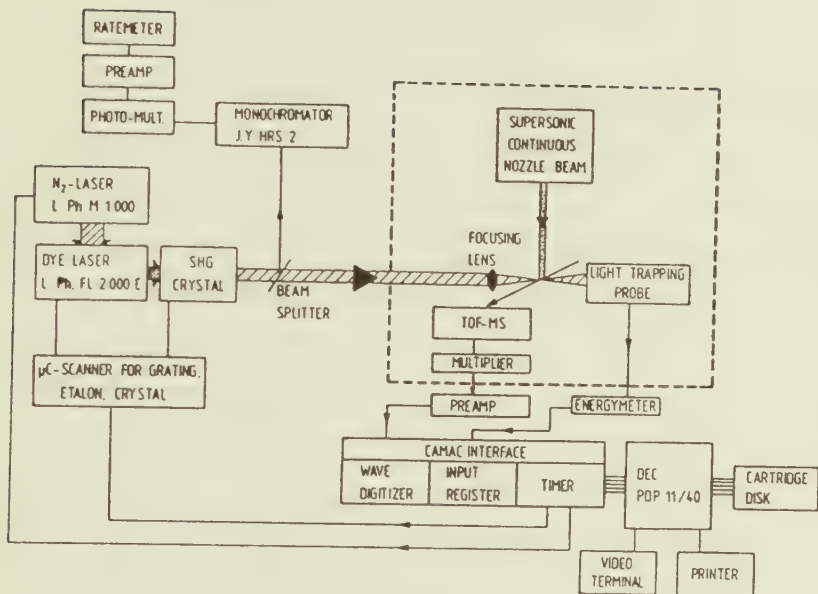


Abb. 6 : Blockschaltbild der experimentellen Anordnung für one-colour R2PI-Experimente an vdW-Clustern im Düsenstrahl. Die Experimentierkammer der Düsenstrahlapparatur ist gestrichelt eingezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Komponenten (Düsenstrahl, Lasereinheit, Massenspektrometer, Datenverarbeitung und Prozeßsteuerung) ist im nächsten Kapitel gegeben.

2. Experimentelle Details

a) Erzeugung des Düsenstrahls

Düsenstrahlapparatur

Eine schematische Darstellung der Apparatur zeigt Abb. 7 . Die Düsenstrahlapparatur besteht aus einem zylindrischen, als Streuraum (STR) bezeichneten Rezipienten mit abflanschbarem Deckel.

Die Streukammer (mit einem Durchmesser von 155 cm) enthält zwei differentiell bepumpte Expansionsräume, die der Erzeugung zweier unter 90° gekreuzten Molekularstrahlen dienen.

Die Nachweissysteme für die Untersuchungen am Düsenstrahl können auf einer optischen Bank montiert werden, die an einem großen, kugelgelagerten Drehkranz befestigt ist. Die aufwendige Konstruktion dieser Apparatur gewährleistet, daß nach einer optischen Ausrichtung der Düsenstrahlquelle und des Nachweissystems keine weiteren Justierarbeiten erforderlich sind.

Pumpsystem

Wegen des großen Gasanfalls in den Expansionskammern sind leistungsstarke Diffusionspumpen erforderlich. Ihre Saugleistung beträgt jeweils 8000 l/s (VARIAN VHS 400). Den Diffusionspumpen vorgeschaltet sind je ein wassergekühltes

Chevron-Baffle und ein preßluftgesteuertes Plattenventil (BALZERS PVA 500P), so daß pro Expansionsraum ein Netto-Saugvermögen von ca. 3000 l/s verbleibt. Für das Vorrivakuum der Diffusionspumpen sorgen eine Kryofalle (fl. N_2) sowie je zwei Drehschieberpumpen (BALZERS DUO 60A) mit Pumpgeschwindigkeiten von $60 \text{ m}^3/\text{h}$.

Für das Hochvakuum in der Streukammer wurden zwei Kryopumpen (VARIAN VK 12) mit einem Netto-Saugvermögen von je 920 l/s benutzt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten mit einer Düsenstrahlquelle wurde die Diffusionspumpe der zweiten Expansionskammer zur Aufrechterhaltung des Vakuums in der Streukammer verwendet, insbesondere bei den Versuchen mit Helium als Trägergas.

Der erreichbare Enddruck in der Streukammer lag bei $5 \cdot 10^{-8}$ mbar und stieg unter typischen Arbeitsbedingungen auf $2 \cdot 10^{-6}$ mbar an.

In der Expansionskammer wurde je nach Düsenstrahlbedingungen ein Druck zwischen 10^{-6} und 10^{-3} mbar gemessen.

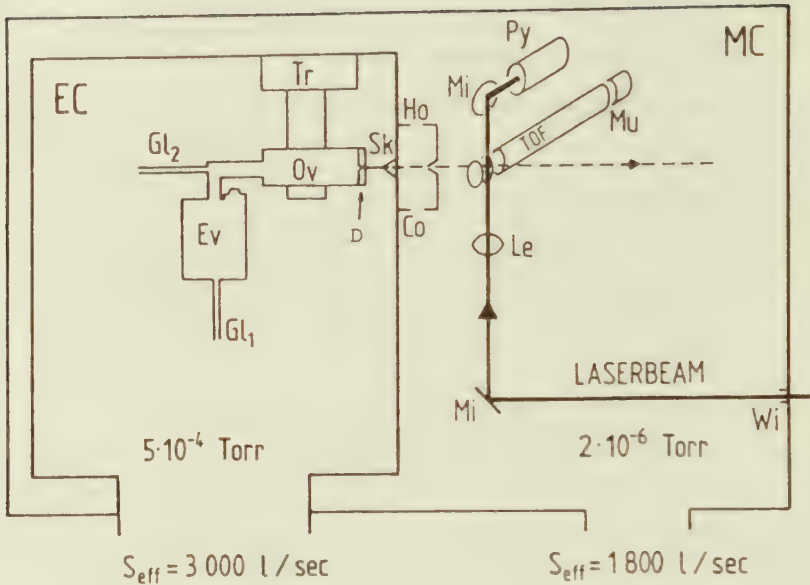


Abb. 7 : Schematische Darstellung der Düsenstrahl-
apparat und Düsenstrahlquelle. Der Laser-
strahl wird mit Hilfe einer Linse auf den
Molekularstrahl fokussiert. Senkrecht zu beiden
Strahlen ist das Massenspektrometer angeordnet.

EC = Expansionsraum
MC = Streuraum
Ov = Ofen (P_0 , T, D)
Tr = Translator
Ev = Verdampfer
Gl = Gaszuleitung
Sk = Skimmer
Co = Kollimator
D = Düsenplatte

Ho = Kollimatorhalterung
Pr = Druckaufnehmer
Le = Linse f/200
Mi = Spiegel
Py = pyroelektr. Detektor
Mu = Multiplier (SEV)
Wi = Quarzfenster
TOF = Flugzeitmassenspektrometer

Düsenstrahlquelle

Die zur Erzeugung des Düsenstrahls nötigen Komponenten sind in Abb. 7 dargestellt.

Die Düsenstrahlquelle besteht im wesentlichen aus vier Teilen:

- eine Hochdruckzelle, die als Ofen bezeichnet wird
- einer Düsenplatte D, die mittels Passungen an der Hochdruckzelle befestigt ist.
- einem Skimmer Sk
- einem Kollimator Ko

Die Hochdruckzelle ist an einem Lineartranslator TR montiert, mit dessen Hilfe der Abstand d_{D-Sk} zwischen der Düse und dem Skimmer variabel von 1 bis 30 mm eingestellt werden kann. Es wurden zwei verschiedene Ofentypen verwendet. Der eine ist kühlbar bis zur Temperatur des fl. Stickstoffs; der andere läßt sich bis auf 300 °C aufheizen. Der Ofen ist mit einem heizbaren Verdampfer Ev verbunden, der als Vorratsgefäß für Flüssigkeiten dient. Durch diese Flüssigkeit blubbert das Trägergas (He oder Ar). Das mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigte Trägergas expandiert dann durch die Düse adiabatisch ins Vakuum. Zur Verfügung stehen Düsen mit einem Durchmesser $D = 25, 50, 80, 100, \text{ und } 150 \mu\text{m}$. Die Düsenöffnung D hat im Zusammenhang mit den anderen Düsenstrahlparametern (Temp. T, Gesamtdruck p_o , d_{D-Sk}) einen großen Einfluß auf die Intensität, Temperatur und Zusammensetzung des Strahls.

Der Druck p_0 in der Hochdruckzelle kann zwischen 0 und 20 bar variiert werden und läßt sich mit einem temperaturkompensierten Druckaufnehmer (Bell und Howell 4-317) messen.

Die Temperaturkontrolle erfolgt mittels zweier Thermoelemente am Verdampfer und an der Düse.

Der Skimmer Sk ist vom Campargue-Typ und besitzt eine $500\text{ }\mu\text{m}$ Öffnung. Er dient erstens als differentielle Druckstufe zwischen der Expansionskammer und dem Streuraum. Zweitens wird durch den Skimmer der Kern des Düsenstrahls herausgeschält. Der optimale Düsen-Skimmer-Abstand d_{D-Sk} hängt von allen anderen Expansionsparametern stark ab und wird als Kompromiß zwischen Strahlintensität und Strahlqualität zwischen 5 und 15 mm variiert. Bei zu kleinen Abständen treten störende Interferenzen des Strahls mit dem Skimmer auf ,die sich besonders nachteilig auf die schwach gebundenen Cluster auswirken. Bei zu großen Abständen wird der Strahl durch Stöße mit dem Untergrundgas in der Expansionskammer gestört.

Die geometrische Qualität des Düsenstrahls wird mit Hilfe eines konischen Kollimators verbessert, der ebenso wie der Skimmer eine Öffnung von $500\text{ }\mu\text{m}$ hat. Der Kollimator ist an einer zylindrischen Halterung befestigt, die von der Streukammer durch seitliche Schlitze bepumpt wird.

b) Synthese gemischter van der Waals Cluster

Für die Präparation heterogener Komplexe $A_n B_m$ verwendet man überschüssiges Helium als Trägergas, weil He sowohl die Moleküle als auch die Cluster gut abkühlt und unter den hier angewandten Expansionsbedingungen keine Cluster bildet.

Für die gezielte Synthese gemischter Cluster müssen die Partialdrücke p_A und p_B im Gasgemisch He/A/B variierbar sein. Dies geschieht entweder durch Veränderung der Dampfdrucke als Funktion der Temperatur oder noch einfacher mit der in Abbildung 8 dargestellten Gasmischanlage, mit deren Hilfe die Zusammensetzung des Gasgemisches (vor der Expansion) über den Teilchenfluß durch die Ventile V_1 , V_2 und V_3 kontrolliert werden kann. Zeitlich stabile Mischbedingungen erreicht man am einfachsten, wenn alle Teile des Systems bei Raumtemperatur gehalten werden.

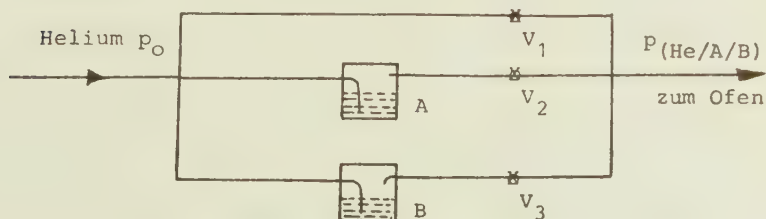


Abb.8: Gasmischanlage in schematischer Darstellung;
Hochdruckflüssigkeitsbehälter für A und B

c) Lasersystem für 1C-R2PI-Experimente

Aufbau :

In Abb. 6 (S.12) ist das Lasersystem (Lambda-Physik) schematisch dargestellt. Es besteht aus einem gepulsten Stickstofflaser (M 1000), der als Pump laser für einen durchstimmbaren Farbstofflaser (FL 2000 E) mit Oszillator- und Verstärkerstufe dient; sowie einem "winkel-getunten" KDP-Frequenzverdopplerkristall (FL 31), dessen Ausgang mit einem Filter (Schott UG5) versehen ist. Ein Kleincomputer (FL 582) übernimmt die Steuerung der Lasereinheit:

1. Vorgabe der Repetitionsfrequenz τ_R
2. Anzahl der Laserschüsse N_L bei festgehaltener Wellenlänge
3. Durchstimmung der Laserwellenlänge
4. Drehung des Gitters und KDP-Kristalls

Dieser Kleincomputer ist über eine CAMAC-Schnittstelle mit einem programmgesteuerten PDP 11/40 Computer verbunden (Abb.6).

Eingeschaften des Laserlichts:

Die Messung und Kontrolle der Laserpulsenergie E_p wurde mit einem pyroelektrischen Detektor (Laser Precision RjP 735) und dem dazu gehörigen Energiemeßgerät (Laser Precision RjP 7000) durchgeführt. Die zeitliche Pulsbreite τ_p wurde mit einer schnellen Photodiode und einem Oszilloskop ermittelt. Für die Bestimmung der Bandbreite $\Delta \bar{\nu}$ diente ein Monitor-Etalon. Im einzelnen ergaben sich folgende Größen für das unverdoppelte Licht bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ (Coumarin 152, 2.9 g/l in Ethanol (UVASOL)):

$$E_p(540) = 150-250 \text{ } \mu\text{J} / \text{ Puls}$$

$$\tau_p = 3-4 \text{ ns}$$

$$\Delta \bar{V} = 1 \text{ cm}^{-1}$$

Nach der Frequenzverdopplung wurde folgende Pulsenergie gemessen:

$$E_p(270) = 0,5-5 \text{ } \mu\text{J} / \text{ Puls}$$

Der Laserstrahl wird mit Hilfe von Spiegeln und einer Linse ($f = 200 \text{ mm}$) auf den Molekularstrahl fokussiert (Abb.6,7). Der Durchmesser D des Laserstrahls im Ionisationsvolumen ist kleiner als $200 \text{ } \mu\text{m}$ (gemessen auf einem Fluoreszenzschirm mit einem Fernrohr). Damit ergibt sich folgende Laserleistungsdichte I_L :

$$I_L = \frac{E_p}{\tau_p \cdot \pi \cdot D^2 / 4} = \frac{3 \cdot 10^{-6} \text{ J}}{3 \cdot 10^{-9} \text{ sec} \cdot 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2} \approx 3 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$$

Für die unabhängige Bestimmung der Laserwellenlänge stand ein Monochromator (Jobin Yvon HRS 2) mit Photomultiplier, Vorverstärker und Ratemeter zur Verfügung (Abb. 6).

d) Lasersystem für 2C-R2PI-Experimente

Aufbau :

Das gepulste Licht ($\lambda = 308 \text{ nm}$, $\tau_P = 15 \text{ ns}$, $\tau_R = 20 \text{ Hz}$) eines leistungsstarken XeCl - Excimerlasers (EMG 101, Lambda-Physik) wurde mit Hilfe von Umlenkspiegeln und eines Strahlteilers für das zeitlich synchronisierte Pumpen zweier Farbstofflaser (FL 2000 E) mit Frequenzverdoppler-Kristallen verwendet.

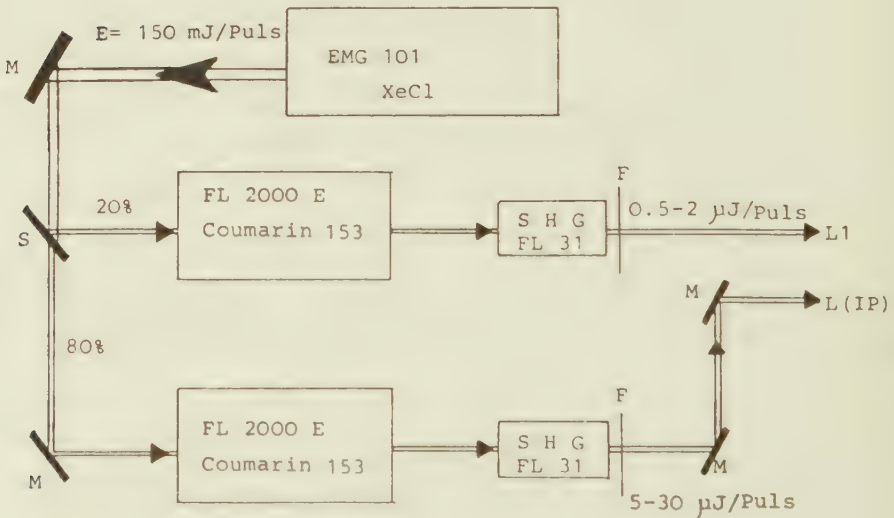


Abb. 9 Anordnung der Laser für two-colour R2PI-Experimente

M = Umlenkspiegel

S = Strahlteiler

F = Filter (Schott UG5)

SHG = Frequenzverdopplerkristall

Beide Laserstrahlen wurden mit Hilfe von Linsen auf den Molekularstrahl fokussiert. Aus den Durchmessern der Strahlen im Ionisationsvolumen und den gemessenen Laserpulsenergien berechnet man folgende Laserleistungen:

$$D(L1) \approx 1 \text{ mm}$$

$$E(L1) \approx 0,5 \text{ } \mu\text{J/Puls}$$

$$I(L1) \approx 10^4 \text{ Watt/cm}^2$$

$$D(LIP) \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$$

$$E(LIP) \approx 10 \text{ } \mu\text{J/Puls}$$

$$I(LIP) \approx 10^6 \text{ Watt/cm}^2$$

Das Laserlicht L1 soll einen wohldefinierten vibronischen S_1 -Zustand eines Moleküls oder vdW-Clusters präparieren, während das Licht LIP durchgestimmt wird, um das erste adiabatische Ionisationspotential IP_{ad} zu ermitteln. Die Intensität $I(L1)$ wird klein gehalten, um 1C-R2PI zu unterdrücken. Die beiden Laserpulse sind aufgrund der unterschiedlichen Lichtwege um etwa 3 ns verschoben. Dies hatte keinen Einfluß auf die Messungen; denn wegen der Pulsbreiten von 15 ns und der stark unterschiedlichen Laserintensitäten überlappen sich beide Pulse praktisch vollständig.

e) Flugzeitmassenspektrometer TOF-MS

Der prinzipielle Aufbau des Massenspektrometers ist in Abb. 10 dargestellt. Es ist mit einer elektrostatischen Doppelfeld-Ionenquelle ausgerüstet. Beide Beschleunigungsstrecken sind je 5 mm lang. Die anzulegenden Abzugspotentiale werden entsprechend der Theorie von Wiley und McLaren /40/ optimiert. Mit Hilfe von zwei 40 mm langen Kondensorplatten kann ein elektrostatisches Feld senkrecht zur Spektrometerachse erzeugt werden. Daran schließt sich eine 500 mm lange feldfreie Driftstrecke an. Die Ionen werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Balzers SEV 217) nachgewiesen. Das Ionensignal wird 10-fach verstärkt (PAR 115) und in einem Transientenrecorder (in der CAMAC-Schnittstelle) digitalisiert.

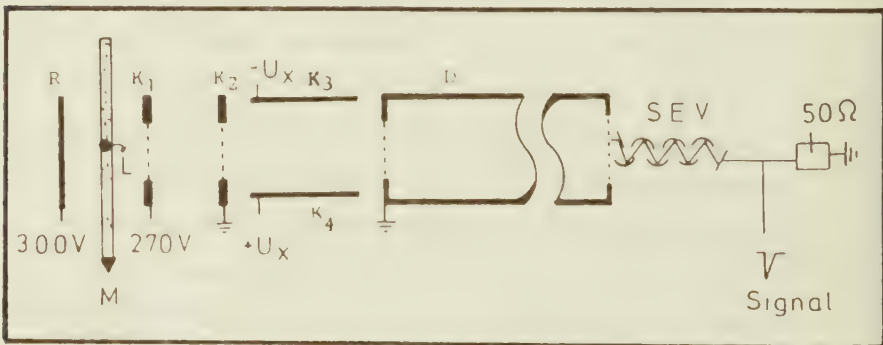


Abb. 10 : Schematische Darstellung des Flugzeitmassenspektrometers: R: Repellerplatte; $K_{1,2,3,4}$: Kondensorplatten; D: feldfreie Driftstrecke M: Molekularstrahl; L: Laserstrahl

$$d_{RK_1} = d_{K_1K_2} = 5 \text{ mm} ; d_{K_2D} = 40 \text{ mm} ; d_{K_3K_4} = 10 \text{ mm}$$

Die geringe Repetitionsrate des Lasers (50 Hz) zusammen mit der kleinen zeitlichen Pulsbreite (≈ 3 ns) resultiert in einem sehr kleinen duty-cycle von $\approx 10^{-7}$, wodurch für eine gute Signalstatistik lange Meßzeiten erforderlich werden. Deshalb sollten alle Ionen nachgewiesen werden, die pro Laserschuß entstehen. Diese Forderung wird von einem Flugzeitmassenspektrometer gut erfüllt. Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus den zeitlichen und räumlichen Anfangsbedingungen für die Ionenbildung durch R2PI. Das kleine Ionisationsvolumen und die geringe zeitliche Pulsdauer führen zu einem hohen Auflösungsvermögen. Für Ionen mit 300 eV Gesamtenergie war das Auflösungsvermögen (bei vollständiger Massenstrennung) besser als 200.

Aufgrund ihrer Bewegung im Düsenstrahl haben die Teilchen auch nach der Ionisation eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Massenspektrometerachse. Große Cluster mit hoher Masse und langen Flugzeiten erreichen dann den Detektor nicht mehr. Durch entsprechende Potentiale an K_3 und K_4 muß diese Geschwindigkeitskomponente kompensiert werden.

f) Datenverarbeitung; Steuer- und Nachweiselektronik

Eine schematische Darstellung der Steuer- und Nachweiselektronik ist in Abb. 6 (s.S.23) gezeigt. Die Anordnung wurde für die Aufnahme von Flugzeitmassenspektren (TOF-MS), 1C-R2PI- und von 2C-R2PI-Spektren verwendet. Für die Prozeßkontrolle während der Aufnahme dieser Spektren ist ein programmgesteuerter PDP 11/40 - Computer vorgesehen, der mit Magnetspeicherplatten und einem Graphic-Terminal verbunden ist. Die Kommunikation des Computers mit dem Experiment (Pumplaser, Farbstofflaser-Steuer-einheit, Ionensignal und Laserintensitätssignal) erfolgt über eine CAMAC-Schnittstelle.

Die CAMAC-Schnittstelle enthält eine programmierbare Hochfrequenzuhr (Le Croy 850) für zwei 20MHz waveform-digitizer (WFD) (Le Croy 2256A) mit je 1024 Kanälen. Ein programmierbarer Zähler (Borer 1008) liefert die Start-Triggerpulse für den Stickstoff-Laser und startet gleichzeitig einen zweiten Zähler , der nach einer wählbaren Zeitspanne den freilaufenden WFD stoppt. Für die externe Triggerung der Lasersteuereinheit dient ein CAMAC-Timer. Die vom Laser-Energiemeßgerät angezeigte Pulsenergie wird mit Hilfe eines CAMAC-Input-Registers (Borer 1031A) zum PDP-Computer transferriert.

Aufnahme von Flugzeitmassenspektren:

Die transienten, analogen Ionensignale je Laserschuss werden (zeitkorreliert mit dem Laser-Startsignal) mit Hilfe der WFD's in digitale Informationen umgewandelt und danach zum PDP-Computer transferiert . Zur Verbesserung der Signalstatistik wird jedes Spektrum über viele Laserschüsse (100 bis 500) aufintegriert.

Aufnahme von R2PI-Spektren:

1. Die bei fester Wellenlänge aufgenommenen Flugzeitmassenspektren zeigen gaussförmige Peaks mit einer typischen Halbwertsbreite von ≈ 75 ns und einer Basisbreite von ≈ 150 ns.
2. Die Intensitätsbestimmung eines Ionensignals mit der Flugzeit t erfolgt durch Integration über ein wählbares Zeitintervall (meistens von $t - 100$ ns bis $t + 100$ ns).
3. Das Aufnahme-Programm erlaubt die simultane Intensitätsbestimmung von bis zu 8 Massenspeaks.
4. Die Ionenintensitäten werden normiert auf die Laserintensität I_L^a , wobei $a=2$ für 1C-R2PI und $a=1$ für 2C-R2PI.
5. Die normierten Ionenintensitäten werden im PDP-Computer abgespeichert.
6. Danach erhält der Mikrocomputer für die Laser-Steuerung den Startbefehl, die Wellenlänge um ein zuvor gewähltes Inkrement zu verändern. Bei dieser neuen Wellenlänge wird wiederum die normierte Ionenintensität bestimmt.

IV MESSERGEBNISSE UND IHRE INTERPRETATION

1. Strahldiagnostik; Relaxation der Vibrationen und Rotationen; Clusterbildung

In dieser Arbeit wurde neben Benzol, Toluol und p-Difluorbenzol überwiegend Monofluorbenzol hinsichtlich der Abkühlung und Solvatation mit typischen Lösungsmittelmolekülen untersucht.

Die Strahldiagnostik (Detektion der im Molekularstrahl vorhandenen Teilchen, Untersuchung der Abkühlung von Schwingungen und Rotationen) wird deshalb am Beispiel des Fluorbenzols (FB) beschrieben.

Murakami et al./41/ berichteten über die Multiphotonen-Ionisation von gasdynamisch gekühltem FB. Dagegen sind R2PI-Untersuchungen bislang nicht veröffentlicht worden. Der erste elektronisch angeregte Zustand des FB's liegt im UV bei 264,4 nm. Der Übergang beruht auf der Anregung eines π -Elektrons in das unterste nichtbesetzte π^* -Orbital und wird als $S_1 \leftarrow S_0$ oder ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ Singlettübergang bezeichnet, in Analogie zum Benzol. Die schwingungslose $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung erfordert eine Energie von 4,689 eV ($\nu_{00} = 37\,816\text{ cm}^{-1}$ /42,43/). Das doppelte dieser Energie ist um 188 meV größer als das erste adiabatische Ionisationspotential von FB /44/. Das relevante Energietermschema für R2PI-Experimente ist in Abb. 11 dargestellt.

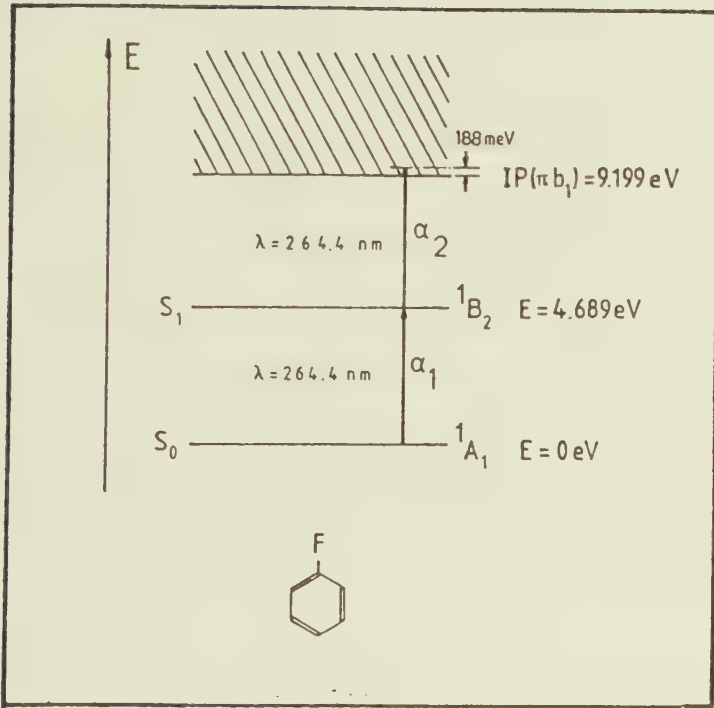


Abb. 11 : Termschema von gasförmigem Fluorbenzol.

Der erste erlaubte elektronische Übergang liegt im UV und ist leicht zugänglich mit dem frequenzverdoppelten Licht eines Farbstofflasers. Bei hinreichender Laserintensität findet durch Absorption eines zweiten Photons die Ionisation des S_1 -Zustandes statt; Die Ionenausbeute als Funktion der Wellenlänge spiegelt das Absorptionsverhalten des ersten, resonant absorbierten Photons wider.

α_1 und α_2 : Absorptionskoeffizienten

Zu Beginn der R2PI-Experimente am Molekularstrahl stellten sich folgende Fragen:

- Zeigt die R2PI-Ionenausbeutekurve von FB die gleichen spektroskopischen Strukturen, wie sie aus dem konventionellen UV-Absorptionsspektrum bekannt sind ?
- Welchen Einfluß hat die Überschalldüsenstrahlexpansion auf dieses Spektrum und welche Expansionsparameter sind optimal für die effiziente Abkühlung der Vibrationen und Rotationen ?
- Unter welchen Expansionsbedingungen lassen sich kalte van der Waals Cluster synthetisieren und wie beeinflußt die Solvation das $S_1 \leftarrow S_0$ Absorptionsverhalten ?

Der folgende Abschnitt ist den ersten beiden Fragen gewidmet.

In Abb. 12 ist das R2PI-Flugzeitmassenspektrum von FB dargestellt. Die Aufnahme erfolgte an einem FB-Molekularstrahl, der durch Expansion des reinen FB-Dampfes ($p_{\text{FB}} = 80$ Torr bei 300 K) durch eine $80 \mu\text{m}$ Düse erzeugt wurde. Das TOF-MS zeigt nur den Molpeak FB^+ bei einer anregenden Laserwellenlänge von $\lambda = 264,4 \text{ nm}$. Es sind weder kleinere Massen (Fragmente) noch schwerere Teilchen (Cluster) zu erkennen. Die dissoziative Photoionisation bzw. Multiphotonenionisation erfordert aus energetischen Gründen die Absorption von mindestens drei UV-Photonen /45/. Das tiefstliegende Fragmentationsauftrittspotential ist bei 13,6 eV

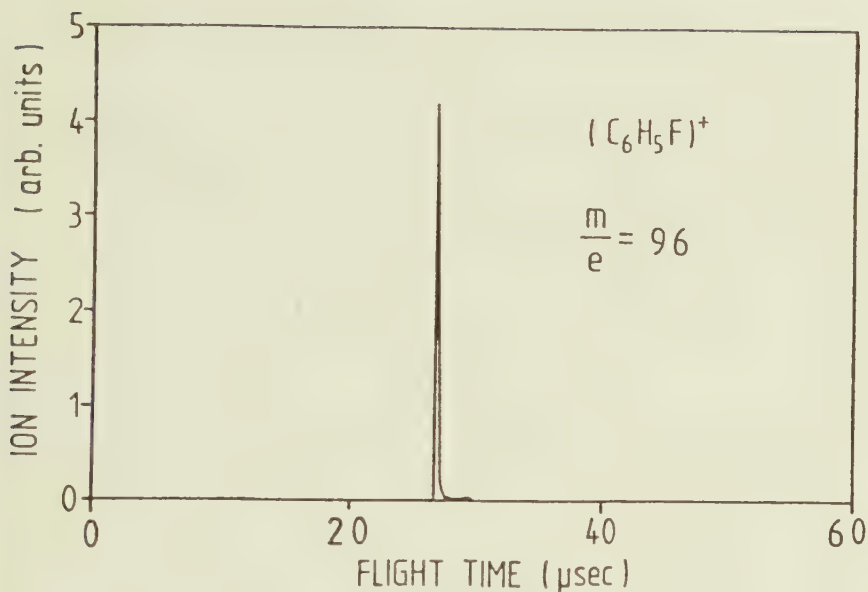


Abb. 12 : Flugzeitmassenspektrum von Fluorbenzol.

Düsenstrahlbedingungen : $p_0 = p_{\text{FB}} = 80$ Torr

bei 300 K ; $\lambda_{\text{Laser}} = 264,4$ nm ; $I_{\text{Laser}} \approx 2$ MW/cm²

und erlaubt folgende Fragmentationsreaktion:



Die Abwesenheit von Fragmenten zeigt, daß die hier angewendete Laserintensität von $I_L \approx 2 \cdot 10^6$ W/cm² zu klein ist für die Absorption von insgesamt drei Photonen.

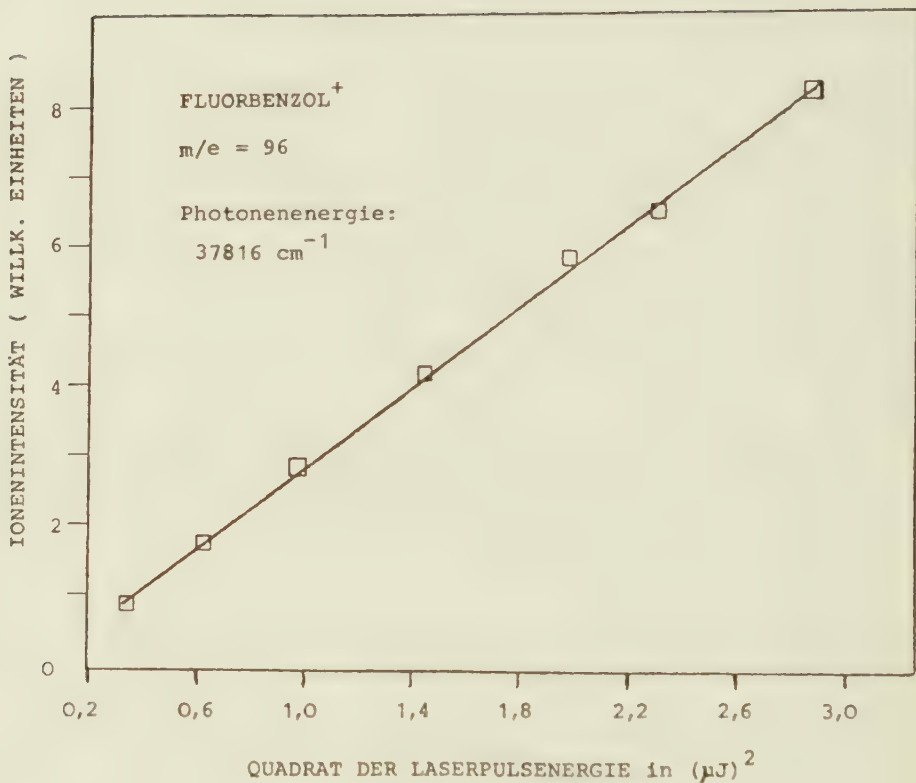


Abb. 13 : Abhängigkeit der Ionenintensität vom Quadrat der Laserpulsenergie

Die Abhängigkeit der Intensität des Ionensignals I_{FB}^+ von der Laserintensität ist in Abb. 13 dargestellt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wenn I_{FB}^+ als Funktion der quadratischen Laserpulsenergie aufgetragen wird. Die Pulsenergien von 0,6 bis 1,7 μJ entsprechen

Laserintensitäten von $1 - 3 \text{ MW/cm}^2$, wenn der Laserspot im Ioneninformationsraum einen Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ hat und die Pulsdauer etwa 3 ns beträgt. Weder die $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung noch der $\tilde{X}(\pi b_1) \leftarrow S_1$ Übergang sind bei Anwendung dieser moderaten Laserintensitäten gesättigt. Es gilt:

$$I_{\text{FB}}^+ \sim \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot I_{\text{Laser}}^2$$

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Boesl et al. /27/ bei R2PI-Experimenten an anderen aromatischen Molekülen.

Wenn α_2 , der Wirkungsquerschnitt für die Absorption des zweiten Photons, praktisch nicht von der Wellenlänge abhängt, dann sollte das Verhältnis $I_{\text{FB}}^+ / I_{\text{Laser}}^2$ als Funktion der Wellenlänge das Absorptionsverhalten des S_1 -Zwischenzustandes widerspiegeln. Dies ist in Abb. 14 gezeigt, in der das konventionelle $S_1 \leftarrow S_0$ UV-Absorption von FB (bei Raumpemperatur) mit dem R2PI Spektrum verglichen wird. Die intensivsten Peaks in beiden Spektren werden der schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung zugeordnet. Dieser Peak bei $264,4 \text{ nm}$ wird als O-O Bande bezeichnet. Zu größeren Wellenlängen hin erstreckt sich ein Bandensystem, das aus Sequenzbanden und hot-bands besteht. Diese Peaks beruhen auf der Absorption von FB-Molekülen, die im S_0 -Grundzustand vibrationsmäßig angeregt sind. Die Intensität dieser Banden ist im R2PI-Spektrum jeweils kleiner als im Raumtemperatur-

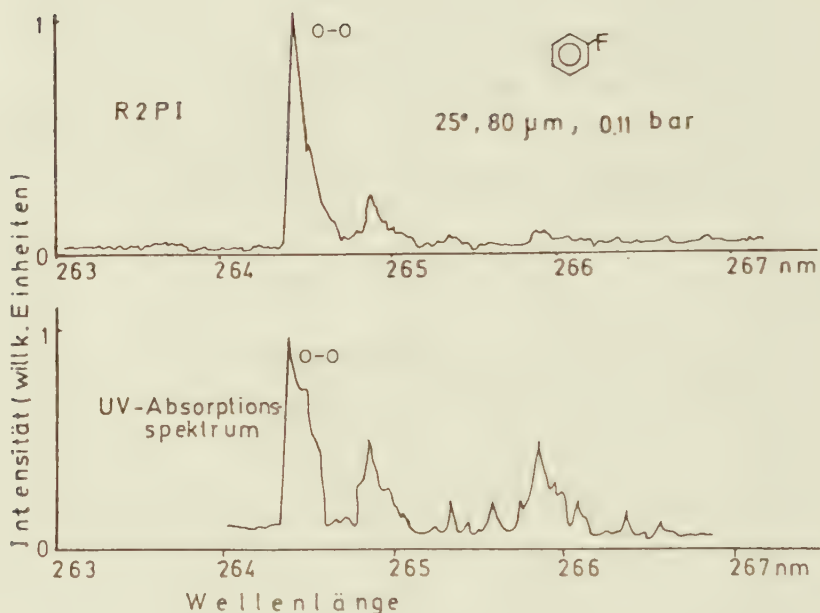


Abb. 14 : Vergleich des R2PI-Spektrums von FB im Molekularstrahl mit dem konventionellen UV-Absorptionsspektrum im Bereich des schwingungslosen S_1 -Zustandes; Molekularstrahlbedingungen wie in Abb. 12 ; das UV-Spektrum ist der Literatur entnommen [42].

UV-Absorptionsspektrum, weil während der Düsenstrahlexpansion eine geringe Abkühlung der inneren Freiheitsgrade eintritt. Eine bedeutend stärkere Abkühlung der Schwingungen und Rotationen ist mit Hilfe der seeded-beam technique möglich. Abb. 15 zeigt das R2PI-Spektrum von FB, wobei die Moleküle

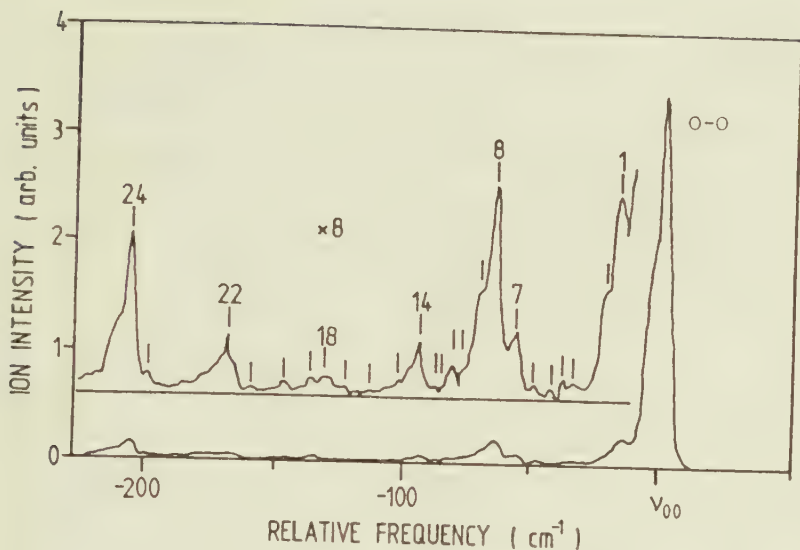


Abb. 15 : R2PI-Spektrum von FB im Bereich der O-O Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs; $\nu_{OO} = 37\,816\text{ cm}^{-1}$; die genaue Lage der hot-bands und Sequenzbanden ist in Tabelle I angegeben; die senkrechten Striche sind fortlaufend in der angegebenen Reihenfolge zu zählen; Expansionsbedingungen für den Düsenstrahl: 20% FB in He, Gesamtdruck 0,2 bar, Düsenöffnung: $80\text{ }\mu\text{m}$.

in einer He/FB - Expansion abgekühlt wurden. Die relativen Intensitäten der (relativ zu ν_{OO}) rotverschobenen Banden sind kleiner als 10%. Ihre genaue Lage ist in Tabelle I gemeinsam mit den Literaturdaten aufgelistet.

TABELLE I :

Relative Lage und Zuordnung der hot-bands und Sequenzbanden des S_1 -Zustandes von Fluorbenzol im Bereich des vibronischen Ursprungs bei 264,4 nm

Number	$\Delta v = v_{00} - v^{**}$ (cm^{-1})	$\Delta v = v_{00} - v^{***}$ (cm^{-1})	assignment ^{***}
1	17.1	16.9	$18b_1^1$
2	22	24.8	?
3	33.8	(32.9)	$(18b_2^2)$
4	38.1	(40.5)	$(1_1^1?)$
5	44.4	(45.0)	(12_1^1)
6	49.9	50.4	$(18b_3^3?)$
7	57.1	57.4	$6a_1^1$
8	65.9	65.8	11_1^1
9	72.4	(73.4)	$(18b_2^2 1_1^1?)$
10	77.5	(75.2)	
11	81.9	82.6	$11_1^1 18b_1^1$
12	85.4	(85.6)	$(1_1^1 12_1^1)$
13	89.9	(90.0)	$(12_2^2 15_1^1)$
14	95.2	95	$6b_1^1$
15	102.8	(102.4)	$(12_1^1 6a_1^1)$
16	114.2	(114.8)	$(6a_2^2)$
17	124.4	124.9	$6a_1^1 11_1^1$
18	132.4	131.9	11_2^2
19	138.2	(140.6)	$(12_1^1 6b_1^1)$
20	147.7	148.1	$11_2^2 18b_1^1$
21	161.0	160.0	$11_1^1 6b_1^1$
22	168.9	168.6	$16b_1^1$
23	200	200	$10b_1^1$
24	206.2	206.0	$16a_1^1$

x) Genauigkeit der Angaben: $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$

xx) Lage der Banden aus Referenz /42/

xxx) Zuordnung entsprechend Ref. /42/, außer den Angaben in Klammern, welche aus dem Spektrum in Abb.15 und den bekannten Vibrationskonstanten /Ref. 42/ abgeleitet wurden.

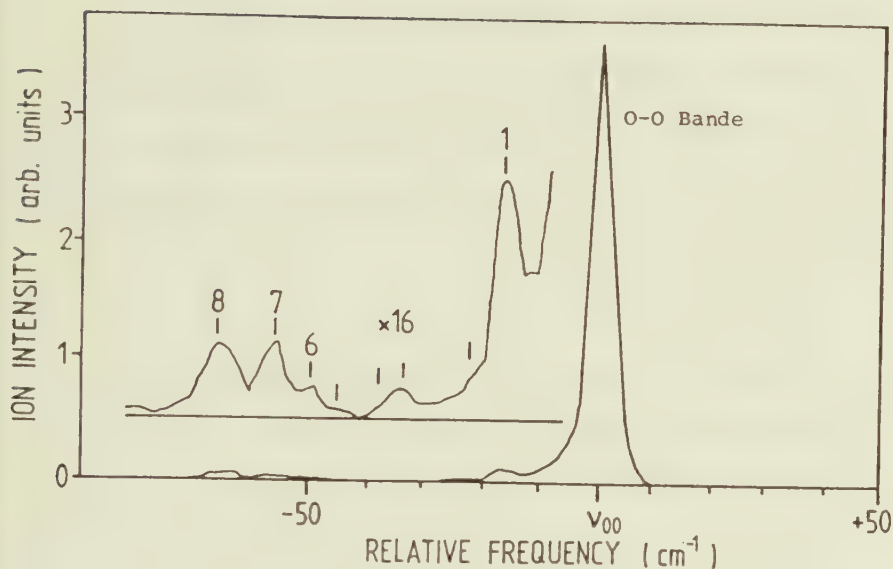


Abb. 16 : R2PI-Spektrum von FB in der Nähe der O-O Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs. Die angegebenen Ziffern sind identisch mit denen in Abb. 15 und Tabelle I. Expansionsbedingungen : 0,3 % FB in Helium ; Gesamtdruck $p_0 = 4,4$ bar ; $80\ \mu$ Düse ; $\nu_{00} = 37\ 816\ \text{cm}^{-1}$

Im Verlauf der Düsenstrahlexpansion tritt, insbesondere bei der Verwendung von He als Trägergas, eine sehr starke Abkühlung der Rotationen auf, wodurch die Absorptionsprofile schmäler werden (vgl. Abbn. 15 und 16). Dies ermöglicht dann die Beobachtung von neuen spektralen Struk-

turen, die bei Raumtemperatur wegen der weitgehenden Überlappung von heißen Banden nicht zugänglich sind. In den R2PI-Spektren der rotatorisch und vibratorisch abgekühlten FB-Moleküle wurden neue Peaks entdeckt, die sich mit Hilfe der bekannten Vibrationskonstanten sinnvoll zuordnen ließen (s. Tabelle I).

Mit zunehmenden Druck p_0 des Trägergases ist eine extreme Abkühlung der inneren Freiheitsgrade möglich. Das R2PI-Spektrum in Abb. 16 zeigt heiße Banden mit einer Intensität, die kleiner als 3 % relativ zur O-O Bande ist. Mit Hilfe der Boltzmann Verteilungsfunktion, den bekannten Schwingungsfrequenzen /42,43/ und den relativen Intensitäten im R2PI-Spektrum (Abb. 16) berechnet man für die 11_1^1 -Sequenzbande eine Vibrationstemperatur von $T_{\text{vib}} \approx 75$ K. Dagegen haben die $6a_1^1$ - und $18b_1^1$ -Sequenzbanden solche Intensitäten, die einer Vibrationstemperatur von $T_{\text{vib}} \approx 160$ K entsprechen. Da die Düsenstrahlexpansion fern vom thermischen Gleichgewicht erfolgt, sind, wie erwartet, die Temperaturen für verschiedene Freiheitsgrade nicht gleich. Als allgemeine Tendenz ergibt sich, daß die Schwingungstemperaturen umso höher sind, je größer die Energiequanten der betreffenden Vibrationen sind. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Abkühlverhalten polyatomiger Moleküle im Überschalldüsenstrahl (Abb. 3). Qualitativ die gleichen Beobachtungen wurden auch von Ito et al. /41/ berichtet.

Das Rotationsprofil der O-O Bande (Abb. 16) ist sehr schmal: $\Delta\nu_{\text{rot}} = 4,5 \text{ cm}^{-1}$. Demzufolge ist auch die Rotationstemperatur T_{rot} sehr klein und liegt vermutlich in der Größenordnung von 5 K, wie sich mit Hilfe der folgenden, näherungsweise gültigen Formel ergibt (Ref. /46/; S. 141):

$$\Delta\nu_{\text{rot}} \approx 4,6 \cdot (B_0 \cdot T_{\text{rot}})^{0,5}$$

B_0 ist die Rotationskonstante, die in der Größenordnung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ liegt /47/; T_{rot} ist die Rotationstemperatur in cm^{-1} und $\Delta\nu_{\text{rot}}$ die experimentell bestimmte Halbwertsbreite des rovibronischen Übergangs.

Noch tiefer als die Rotationstemperaturen ist die Translationstemperatur, die für typische Expansionsbedingungen (80μ Düse, $p_0 \approx 5 \text{ bar}$) in der Größenordnung von 1K und tiefer liegt (s. Gleichung 2).

Bei den bislang beschriebenen experimentellen Beobachtungen diente jeweils He als Trägergas. Im Vergleich dazu zeigte Ar ein bedeutend effektiveres Abkühlvermögen für die inneren Freiheitsgrade von Fluorbenzol. Diese Erfahrung ist in Übereinstimmung mit dem Abkühlverhalten anderer polyatomiger Moleküle /48-50/. Allerdings bilden sich bei der Verwendung von Ar als Trägergas sehr leicht homogene FB_n und heterogene vdW-Cluster $\text{FB}_n \cdot \text{Ar}_m$; und eine extensive Clusterbildung kann

aufgrund der freiwerdenden Kondensationswärme die Abkühlung der Moleküle und Cluster begrenzen. Dieser Effekt wurde experimentell am System Anilin/Ar /50/ nachgewiesen.

Die Abbildungen 17 und 18 zeigen R2PI-TOF-Massenspektren, aufgenommen an einem Molekularstrahl, der durch adiabatische Expansion einer FB/Ar -Mischung (2 % FB in Ar ; $p_0 = 5$ bar) erzeugt wurde. In Abb. 17 ist die Verteilung homogener Clusterionen FB_n^+ mit $n = 1$ bis 18 dargestellt. Die anregende Wellenlänge des Laserlichts war um $5 \text{ \AA}$ relativ zu λ_{00} rotverschoben. Das TOF-MS repräsentiert aus mehreren Gründen nicht die Verteilung der Neutralcluster im Molekularstrahl. Außer FB_n -Komplexen sind auch gemischte $FB_n \cdot Ar_m$ -Cluster vorhanden, wie aus Abb. 18 hervorgeht. Bei der Aufnahme dieses Spektrums war die Laserwellenlänge nur um $1,6 \text{ \AA}$ rotverschoben (relativ zu $\lambda_{00}(\text{FB})$). Die Verteilung der ionischen Cluster kann sehr stark durch Photofragmentation von vdW-Ionen beeinflusst werden. Dies wird im folgenden an mehreren Systemen demonstriert und ist auch in mehreren Veröffentlichungen berichtet worden; z. B. /22/.

Zusammenfassend betrachtet hängt die Massenverteilung im TOF-MS von mehreren Größen ab:

- Konzentration der neutralen Cluster im Düsenstrahl
- Wellenlänge des Laserlichts

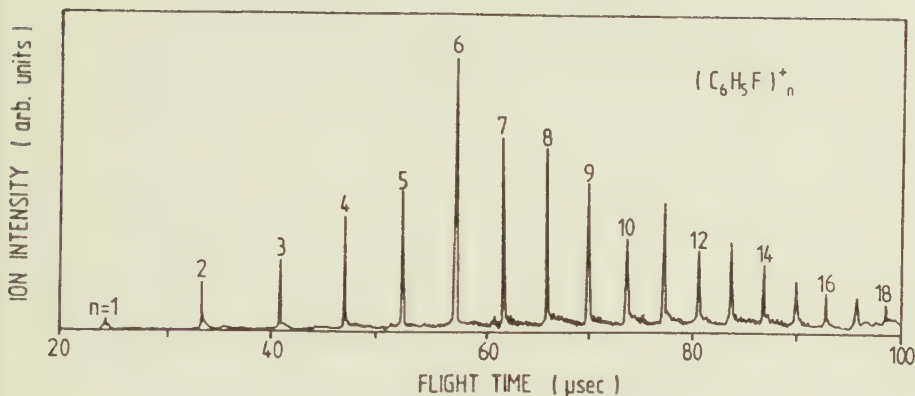


Abb. 17 : Verteilung der homogenen FB_n^+ - Cluster im R2PI-

Flugzeitmassenspektrum; $\lambda_{\text{Laser}} = \lambda_{\text{OO}} + 5 \text{ \AA}$

Düsenstrahlbedingungen: 2 % FB in Ar ; $p_0 = 5 \text{ bar}$

Düsenöffnung : $25 \text{ }\mu\text{m}$.

Bei der Aufnahme des Spektrums wurde an den Kondensatorplatten K_3 und K_4 (Abb. 10) ein zeitlich linear ansteigendes Potential angelegt, um die Massenabhängigkeit der Transmission zu kompensieren.

-
- Energie der Laserstrahlung
 - Absorptionskoeffizienten α_1 und α_2 für die neutralen Cluster
 - Wahrscheinlichkeiten für Photofragmentation der vdW-Komplexe
 - Transmission des Massenspektrometers

Beide Spektren (Abbn. 17, 18) zeigen, daß mit R2PI-TOF-MS sehr große Cluster aromatischer Moleküle detektiert werden

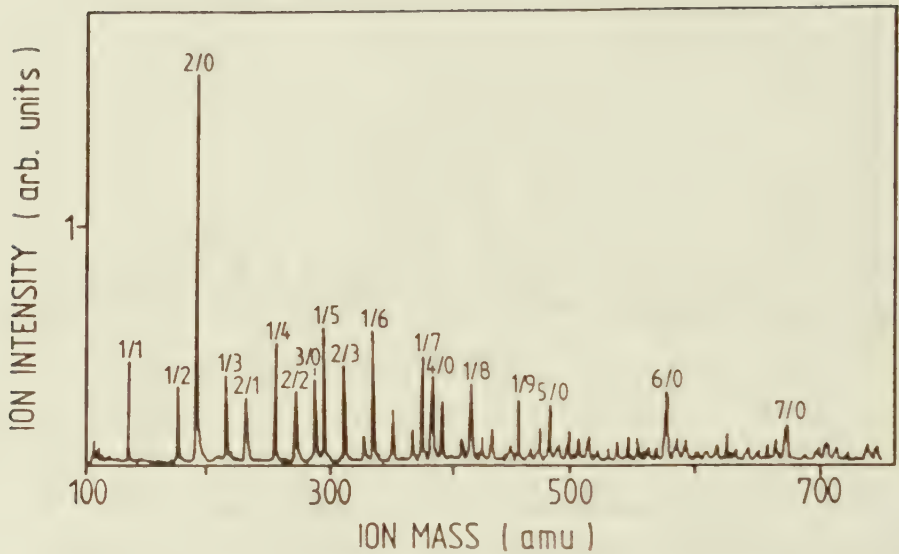


Abb. 18 : Clusterverteilung von homogenen FB_n^+ - und heterogenen $(\text{FB}_n \cdot \text{Ar}_m)^+$ vdW-Ionen im R2PI-Flugzeit-Massenspektrum. Die Zeitskala wurde in eine Massenskala umgerechnet. Die angegebenen Nummern bedeuten die Koordinationszahlen n/m . Expansionsbedingungen: 2% FB in Ar; $p_0 = 5$ bar; 80μ Düse; Das Spektrum wurde über 5000 Laserschüsse aufintegriert. $\lambda_{\text{Laser}} = \lambda_{00} + 1,6 \text{ \AA}$

können. Diese hohe Nachweisempfindlichkeit der Methode ist sehr hilfreich bei der empirischen Bestimmung der optimalen Düsenstrahlparameter hinsichtlich der gezielten Synthese

kleiner vdW-Moleküle (Dimere bis Tetramere), die hinsichtlich ihres spektroskopischen Verhaltens cluster-spezifisch untersucht werden sollen.

Kennt man z.B. das spektrale Verhalten der Dimeren unter Bedingungen, bei denen größere Cluster nur in vernachlässigbarer Konzentration vorhanden sind, so kann bei veränderten Expansionsparametern das Fragmentationsverhalten der Trimeren und größeren Komplexe abgeschätzt werden.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesem Abschnitt, daß die R2PI in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer eine sehr leistungsfähige diagnostische Methode bei Düsenstrahlexperimenten ist:

- die Aufnahme der Elektronenspektren von Molekülen erlaubt Aussagen über das Abkühlverhalten während der adiabatischen Expansion
- schwach gebundene vdW-Aggregate können empfindlich nachgewiesen werden
- die chemische Zusammensetzung der absorbierenden Komplexe ist direkt zugänglich aus dem Massenspektrum
- für die gezielte Synthese von kleinen Clustern können die optimalen Expansionsparameter empirisch ermittelt werden

2. Elektronenspektroskopie der Fluorbenzol-Argon-Cluster

a) $S_1 \leftarrow S_0$ R2PI-Spektren von Fluorbenzol- Ar_n -Komplexen

In den Abb. 19 a-d sind die Ionenausbeutekurven für FB^+ und $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ ($n < 4$) im Bereich der O-O Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von Fluorbenzol (FB) dargestellt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte gleichzeitig während eines Laserscans von 264 bis 265 nm in kleinen Schritten von 0,009 nm (111 Meßpunkte). Die Ionenausbeute wurde auf das Quadrat der Laserintensität normiert. Um eine gute Signalstatistik zu erreichen, wurde jeder Meßpunkte über 400 Laserschüsse aufintegriert.

Für die Erzeugung der Cluster im Molekularstrahl expandierte ein Raumtemperatur-Gemisch von 2,5 % FB in Ar unter einem Gesamtdruck von $p_0 = 1$ bar durch eine 80 μm Düse ins Vakuum. ($p < 10^{-3}$ mbar). Diese gemäßigten Expansionsbedingungen von $p_0 \cdot D \approx 6$ Torr·cm sind (in Übereinstimmung mit der Literatur /48/) für die Abkühlung der inneren Freiheitsgrade und der Bildung von kalten, kleinen vdW-Molekülen optimal. $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ Cluster mit $n > 4$ ließen sich nicht mehr nachweisen und $\text{FB} \cdot \text{Ar}_3$ war nur in geringer Konzentration vorhanden, wie aus den relativen Intensitäten der Cluster-Spektren in Abb. 19 hervorgeht.

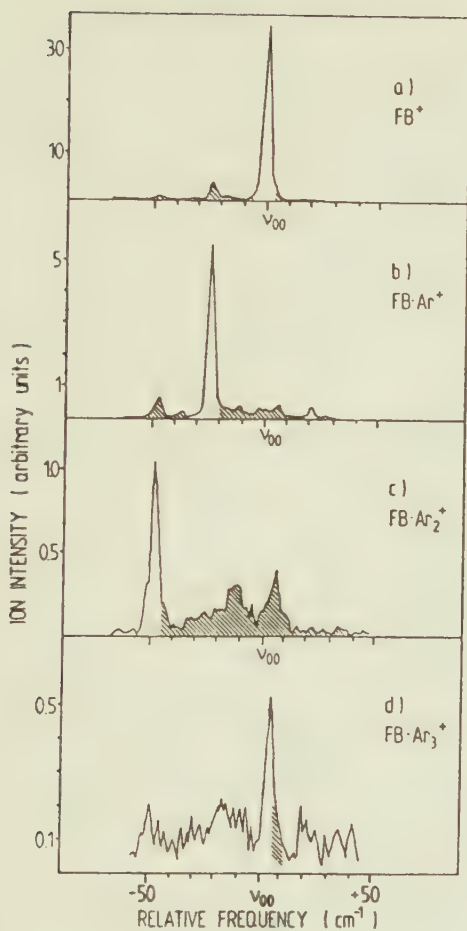


Abb. 19 : Energie- und massenaufgelöste Ionenausbeutekurven von FB^+ und $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n^+$ - Komplexen.
 $\nu_{00}(\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0) = 37\,816 \text{ cm}^{-1}$; $p_0 = 1 \text{ bar}$
 Die schraffierten Flächen repräsentieren Beiträge zur Ionenausbeute durch dissoziative Photoionisation.

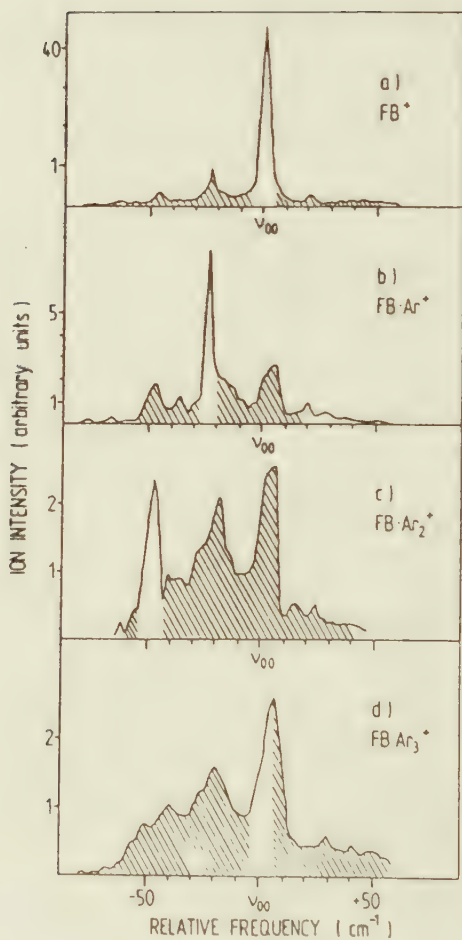


Abb. 20 : Ionenausbeutekurven wie in Abb. 19, aber unter veränderten Expansionsbedingungen:
 $p_O = 1,7 \text{ bar}$

Die schraffierten Flächen zeigen den zunehmenden Einfluß der Photofragmentation größerer Cluster $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ ($n \geq 4$).

Unter milderer Expansionsbedingungen ($p_0 \cdot D < 3 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$) konnten keine $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster detektiert werden. Dagegen entstehen mit zunehmender Ar-Konzentration auch größere Komplexe $\text{FB} \cdot \text{Ar}_m$ und $\text{FB}_n \cdot \text{Ar}_m$ (Abb. 18 ; $p_0 \cdot D = 19 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$).

Die starke Abhängigkeit der Clusterbildung vom Ar-Druck äußert sich nicht nur in den Ionenintensitäten; es ändern sich auch je nach Expansionsbedingungen die spektralen Strukturen in den Ionenausbeutekurven (vgl. Abb. 19 mit 20).

Die Spektren für FB^+ (Abbn. 19 a und 20 a) zeigen zusätzlich zur intensiven O-O Bande bei $\nu_{\text{OO}} = 37816 \text{ cm}^{-1}$ deutliche Peaks, die mit -23 cm^{-1} und -46 cm^{-1} rotverschoben sind. Ein weiterer Peak erscheint bei $+20 \text{ cm}^{-1}$. Diese drei Banden sind weder in den R2PI-Kurven in Abb. 15 und 16 zu erkennen, noch aus der UV-Absorptionsspektroskopie bekannt. Sie treten nur im Zusammenhang mit Argon als Trägergas auf und beruhen auf der dissoziativen Photoionisation der gemischten vdW-Komplexe $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ mit $n = 1$ und 2 .

Die Ionenausbeutekurve für $\text{FB} \cdot \text{Ar}^+$ enthält zusätzlich zur intensiven Bande bei $\Delta\nu = -23 \text{ cm}^{-1}$ und dem kleinen Peak bei $+20 \text{ cm}^{-1}$ weitere Strukturen, die durch den Zerfall größerer vdW-Ionen hervorgerufen werden. Dies gilt auch für $\text{FB} \cdot \text{Ar}_2$ und $\text{FB} \cdot \text{Ar}_3$.

Eine systematische Untersuchung der Druckabhängigkeit der Clusterspektren ergab, daß jeweils eine prominente Bande

charakteristisch für das Absorptionsverhalten der $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ Cluster ($n < 4$) ist. Dieser intensive Peak wird der vibrationslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung des betreffenden Clusters zugeordnet (Tabelle 2). Der Übergang ist sowohl hinsichtlich der intramolekularen Vibrationen des Fluorbenzols als auch der intermolekularen vdW-Bewegungen schwingungslos. Die O-O Bande von $\text{FB} \cdot \text{Ar}$ und der kleine Peak bei $+ 20 \text{ cm}^{-1}$ (Abbn. 19b und 20b) zeigen die gleiche Intensitätsabhängigkeit vom Druck p_0 . Der höherenergetische Übergang mit $\nu = 37\,836 \text{ cm}^{-1}$ wird deshalb als Anregung der vdW-Streckschwingung von $\text{FB} \cdot \text{Ar}$ im S_1 -Zustand interpretiert : $\nu_{\text{vdW}, S_1} = 43 \text{ cm}^{-1}$. Für die anderen vdW-Cluster konnten keine intermolekularen Anregungen beobachtet werden, was möglicherweise durch intensive Photofragmentation verhindert wurde. Der Einfluß der dissoziativen Photoionisation gewinnt mit zunehmendem Ar-Druck an Bedeutung, wie die Kurven in Abb. 20 zeigen. Auch die Spektren von $\text{FB} \cdot \text{Ar}_4$ und $\text{FB} \cdot \text{Ar}_5$ (Abb. 21) sind vermutlich durch Fragmentation größerer Komplexe verbreitert.

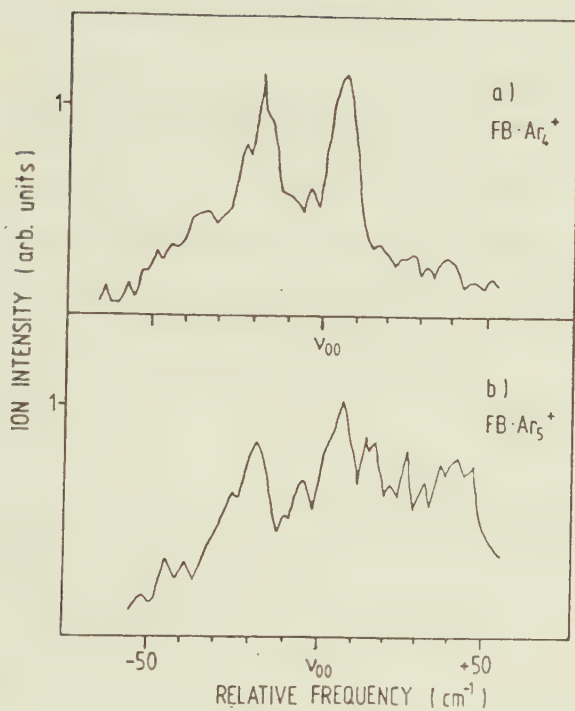


Abb. 21 : Ionenausbeutekurven von FBAr_4 und FBAr_5 im Bereich der O-O Bande von Fluorbenzol.
 Expansionsbedingungen: 0,8 % FB in Ar ;
 $p_0 = 3,2 \text{ bar}$; Düsendurchmesser : $25 \mu\text{m}$

TABELLE 2

Spektrale Verschiebungen des schwingungslosen elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von Fluorbenzol-Edelgas vdW-Komplexen relativ zur Anregung des unkomplexierten Fluorbenzols bei $\nu_{00} = 37\,816\text{ cm}^{-1}$.

Ebenfalls angegeben ist die Fragmentationswahrscheinlichkeit der ionisierten Komplexe für verschiedene Zerfallskanäle. Diese Wahrscheinlichkeiten für den unimolekularen Zerfall ergaben sich aus den Peakintensitäten in den Ionenausbeutekurven.

R = Ar oder Kr

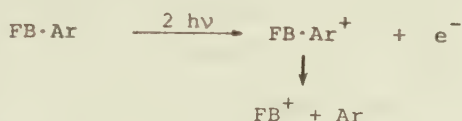
Cluster	$\Delta\nu = \nu_{\text{vdW}} - \nu_{00}$		Fragmentationswahrscheinlichkeit von	
	in cm^{-1}		FB·R _n ⁺ zu	
	a)		FB ⁺	FB·R ⁺
FB·Ar	- 23	(43) ^{b)}	0,43	
	+ 20			
FB·Ar ₂	- 46		0,35	0,26
FB·Ar ₃	+ 4,8			
FB·Kr	- 37	(41,6)	0,6	
	+ 4,6			
FB·Kr ₂	- 74			

a) Genauigkeit der Angaben : $\pm 1\text{ cm}^{-1}$

b) in Klammern : Frequenz der vdW-Streckschwingung im S_1 -Zustand

b) Dissoziative Photoionisation der Cluster

In Tabelle 2 sind die Wahrscheinlichkeiten für den unimolekularen Zerfall von vdW-Clustern als Folge der Ionisation angegeben. Das dynamische Verhalten der vdW-Ionen soll kurz am Beispiel von FB·Ar diskutiert werden:



Für die Energetik dieser dissoziativen Photoionisation ist bekannt, daß die Energie der beiden Photonen das erste Ionisationspotential von FB·Ar um 1608 cm^{-1} überschreitet. (Abb. 23). Wenn diese Energie nicht vollständig auf das Photoelektron übertragen wird, entstehen angeregte vdW-Ionen. Diese können zerfallen, wenn die vdW-Bindungsenergie überschritten wird. Sie beträgt ungefähr 1000 cm^{-1} , wie die Modellrechnungen am vergleichbaren Komplex Benzol⁺·Ar gezeigt haben /51/.

Für den Mechanismus der Dissoziation kommen zwei Zerfallstypen in Frage :

1. direkte Dissoziation durch Anregung der $\text{FB}^+ \cdots \text{Ar}$ Streckschwingung ; die eben erwähnten Modellrechnungen am System Benzol·Ar und Benzol⁺·Ar ergaben, daß die

Franck-Condon-Faktoren für diesen Prozeß äußerst ungünstig sind.

2. Anregung von Schwingungszuständen in der FB^+ - Komponente des Clusterions mit nachfolgender vibratorischer Prädissoziation.

Anhaltspunkte für die Wirksamkeit des zweiten Zerfallstyps erhält man aus den Photoelektronenspektren von FB /52/ und anderen Aromaten. Aus diesen Spektren ergibt sich, daß die Molekülkationen größtenteils im schwingungslosen Grundzustand erzeugt werden. Dies gilt auch bei der resonanten Zweiphotonenionisation, wie am Beispiel des Toluols gezeigt wurde /53/: Aus Toluol im vibrationslosen S_1 -Zustand entstehen überwiegend Ionen im vibronischen Grundzustand. Ungefähr 20% der Toluolkationen haben angeregte Schwingungszustände, deren Energie für vibratorische Prädissoziation ausreichen würde. Am System Toluol·Ar wurde beobachtet, a) daß die Ionen $\text{Toluol}^+\cdot\text{Ar}$ mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 0,5 als Folge der R2PI (bei $\nu = 37\,450\text{ cm}^{-1}$) zerfallen. Es ist zu erwarten, daß die Verhältnisse im Falle von $\text{FB}\cdot\text{Ar}$ und $\text{FB}\cdot\text{Ar}^+$ ganz ähnlich sind, d.h. vibratorische Prädissoziation ist als dominanter Zerfallsmechanismus anzusehen.

a) diese Arbeit

c) Mikroskopische Solvatationseffekte

Die spektrale Verschiebung $\Delta\nu_n$ der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung für die $\text{FB} \cdot \text{Ar}_n$ und $\text{FB} \cdot \text{Kr}_n$ - Komplexe ($n = 1, 2$) ist strikt additiv. Das gleiche Ergebnis findet man auch bei anderen Aromat-Edelgas-Komplexen (Tabelle 3). Für $\text{J}_2 \cdot \text{R}_n$ Cluster ($\text{R} = \text{Edelgas}, n = 1 \dots 6$) ergab sich die spektrale Verschiebung ebenfalls als lineare Funktion von n /5/. Es wurde als Regel postuliert, daß jedes hinzukommende Edelgasatom additiv zur Verschiebung der elektronischen Anregungsenergie beiträgt. Die physikalische Ursache dieser Regel konnte bislang nicht erklärt werden /5/.

Offensichtlich gilt die Additivität nur, solange äquivalente Bindungsplätze im Cluster besetzt werden können /5,54/. Wenn man annimmt, daß die Edelgasatome senkrecht zur Ringebene angeordnet sind, dann gibt es für benzolartige Moleküle nur zwei geometrisch gleichwertige Koordinationszentren. Die genaue Geometrie von $\text{Benzol} \cdot \text{Ar}$ /56/ und $\text{Benzol} \cdot \text{He}_n$ ($n = 1, 2$) /37/ konnte mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz aus den rotationsmäßig aufgelösten $S_1 \leftarrow S_0$ Banden ermittelt werden. Die Edelgasatome liegen jeweils auf der sechszähligen Symmetrieachse C_6 , die senkrecht zur Ringebene verläuft. Im Falle des $\text{Benzol} \cdot \text{Ar}_1$ /56/ beträgt der Abstand zwischen Ar und dem Ringzentrum $3,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ und zwar in beiden Zuständen: S_0 und S_1 . Für $\text{Benzol} \cdot \text{He}_1$ ergab sich ein Abstand von $\approx 3,2 \text{ \AA}$ und für $\text{Benzol} \cdot \text{He}_2 \approx 3,6 \text{ \AA}$.

TABELLE 3

Spektrale Verschiebungen der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung in Aromat-Edelgas Komplexen.

Aromat	Cluster	$\Delta v = v_{vib} - v_{00}$ in cm^{-1}	Referenz
Benzol (B) $v_{00} = 38608 \text{ cm}^{-1}$	B·He ₁	+2,3	/37/
	B·He ₂	+4,6	/37/
	B·Ar ₁	-20	/56/
	B·Ar ₁	-21	/57/
	B·Ar ₂	-42	/57/
Fluorbenzol (FB) $v_{00} = 37861 \text{ cm}^{-1}$	FB·Ar ₁	-23	diese Arbeit
	FB·Ar ₂	-46	"
	FB·Ar ₃	+4,6	"
	FB·Kr ₁	-37	"
	FB·Kr ₂	-74	"
Toluol (T) $v_{00} = 37477 \text{ cm}^{-1}$ /53/	T·Ar ₁	-27	"
	T·Ar ₂	-47	"
1,4 Difluorbenzol (D) $v_{00} = 36843 \text{ cm}^{-1}$ /55/	D·Ar ₁	-30	"
	D·Ar ₂	-60	"

Man darf annehmen, daß die Geometrie für $\text{FB}\cdot\text{Ar}$ und $\text{FB}\cdot\text{Ar}_2$ den Benzol $\cdot\text{Ar}$ -Komplexen sehr ähnlich ist. Abb.22 zeigt, daß es für ein drittes Ar-Atom keine günstige Bindungsstelle gibt. Möglicherweise liegt $\text{FB}\cdot\text{Ar}_3$ als $\text{Ar}\cdot\text{FB}\cdot\text{Ar}_2$ komplex vor.

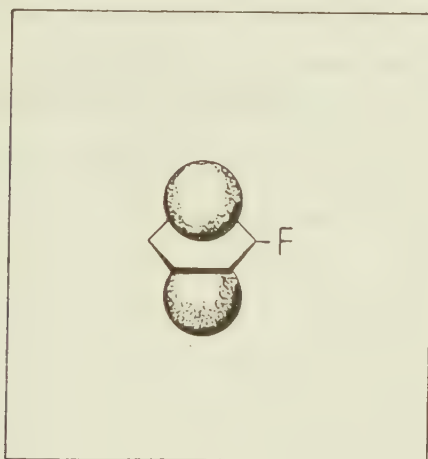


Abb.22 : Geometrie des $\text{FB}\cdot\text{Ar}_2$ -vdW-Komplexes

Die spektrale Verschiebung enthält Informationen über die van der Waals Potentiale in beiden elektronischen Zuständen: S_1 und S_0 . Die Verschiebung $\Delta\nu$ kann als Differenz der vdW-Bindungsenergien $D(S_0) - D(S_1)$ interpretiert werden. Die geringe Rotverschiebung der Absorption in den Clustern $\text{FB}\cdot\text{Ar}_n$ ($n = 1, 2$) deutet eine etwas stärkere Bindungsenergie

im elektronisch angeregten Zustand an. Da die Cluster-Spektren sehr einfach sind (eine prominente Bande, praktisch keine vdW-Progression) kann der Schluß gezogen werden, daß die Hyperflächen nur ein Energieminimum haben, d.h. es existiert nur ein stabiles Isomer und die Gleichgewichtsgeometrien in beiden Zuständen sehr ähnlich sind. Insgesamt sind also die S_0 und S_1 - Potentialhyperflächen fast identisch. Dagegen erwartet man eine stärkere Zunahme der Bindungsenergie sowie eine Reduzierung des Gleichgewichtsabstandes, wenn die Cluster ionisiert werden.

3. Ionisationspotentiale von FB und FB·Ar

Die resonante Zweiphotonen-Ionisation in einem two-colour Experiment wurde mit Hilfe zweier durchstimmbarer Farbstofflaser mit Frequenzverdopplereinheit durchgeführt. Um die zeitliche Synchronisation der Laserpulse L1 und LIP zu gewährleisten, wurden beide Laser gemeinsam mit einem XeCl-Excimer-Laser optisch gepumpt (s. Abb. 9).

a) Ionisationspotential von Fluorbenzol

Für diese Untersuchungen wurde ein Düsenstrahl erzeugt, bei dem ein Gemisch aus 2% FB und He/Ar (im Verhältnis 8:1) unter einem Gesamtdruck von 4 bar durch eine 80 μ Düse ins Vakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) expandierte. Das normale 1C-R2PI-Spektrum von unkomplexiertem FB zeigte unter diesen Expansionsbedingungen eine schmale O-O Bande mit 3 cm^{-1} Halbwertsbreite.

Für die Aufnahme der $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow \tilde{X}(\pi b_1)$ Ionenausbeutekurve im Einsatzbereich (Abb. 23) wurde FB im schwingungslosen S_1 -Zustand präpariert. Dies erfolgte mit Hilfe der Laserpulse L1 mit der festen Photonenenergie $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{00} = 37\,816\,\text{cm}^{-1}$. Die Intensität der Laserpulse wurde so klein gehalten, daß 1C-R2PI praktisch vernachlässigt werden kann: $I_{L1} < 10^4\,\text{W/cm}^2$. Die FB Moleküle im S_1 -Zustand wurden mit den intensiven Laserpulsen LIP ($I \lesssim 10^6\,\text{W/cm}^2$) effizient ionisiert.

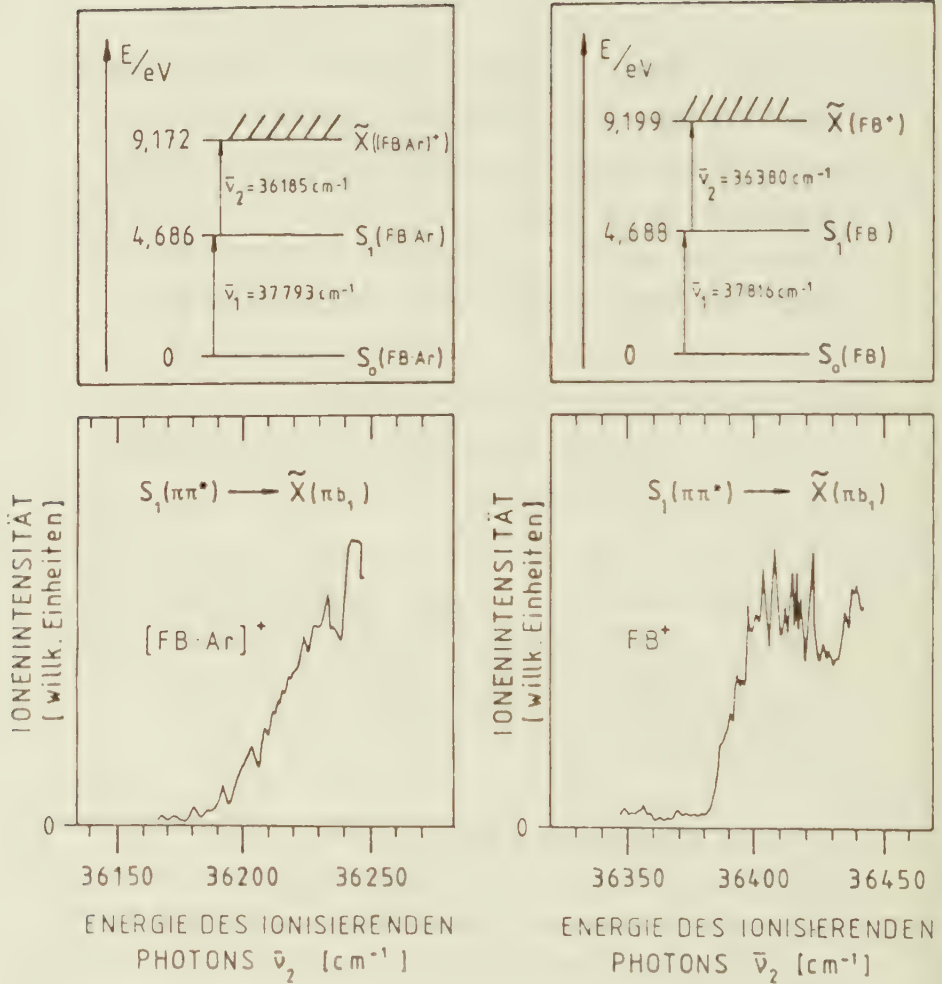


Abb. 23 : Ionenausbeutekurven und relevante Termschemata für FB und $\text{FB} \cdot \text{Ar}$. Die Bestimmung der Ionisationspotentiale wurde unter feldfreien Bedingungen ausgeführt. Strahlparameter: 2% FB in He/Ar (8:1) Gesamtdruck $p_0 = 4 \text{ bar}$; 80 μ Düse

Die Durchstimmung der Wellenlänge des ionisierenden Lasers LIP erlaubte die Aufnahme der Ionenausbeutekurve von FB^+ (Abb. 23). Sie zeigt einen scharfen, stufenförmigen Einsatz bei $\bar{\nu}_2 = 36\,380\text{ cm}^{-1}$. Diese Energie ist das erste adiabatische Ionisationspotential $\text{IP}_{1,\text{ad}}(\text{S}_1)$ des $\text{S}_1(\pi\pi^*)$ -Zustandes von Fluorbenzol. Die Summe beider Energien $\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 = 74\,196\text{ cm}^{-1}$ bedeutet dann das adiabatische $\text{IP}_{1,\text{ad}}(\text{S}_0)$ von Fluorbenzol im Grundzustand. Der hier bestimmte Wert $\text{IP}_{1,\text{ad}}(\text{S}_0) = 9,199 \pm 0,001\text{ eV}$ ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit konventionell ermittelten Ionisierungsenergien und darüberhinaus nur mit einem kleinen Fehler behaftet.

Die Ionisation kann entweder direkt erfolgen, d.h. als Übergang vom S_1 -Zustand in das Ionisationskontinuum unter Bildung des Molekülions und eines freien Elektrons, oder indirekt durch sogenannte Autoionisation /65/ : dabei werden zunächst Moleküle in diskreten, neutralen Zuständen angeregt, deren Energie größer als das IP ist. Diese hochangeregten Moleküle unterliegen in der Regel strahlungslosen Übergängen von den diskreten Zuständen in das Ionisationskontinuum. Die Autoionisationsprozesse zeigen sich in der Ionenausbeutekurve durch resonante Strukturen, die je nach der Lebensdauer der diskreten Zustände sehr schmal sein können (scharfe Peaks) oder auch als breite Banden auftreten. Dagegen wird bei der direkten Ionisation ein stufenförmiges Verhalten in der Ionenausbeute erwartet /65/ .

Die Höhe der Stufen ist proportional zu den Franck-Condon-Faktoren der betreffenden vibronischen Übergänge.

Das Verhältnis von Autoionisation zu direkter Ionisation im Auftretsbereich der Ionen ist sehr unterschiedlich für verschiedene Moleküle. So zeigt z.B. H_2 im Schwellenbereich einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt für die direkte Ionisation. Sie ist dagegen im Falle des Naphthalins der dominante Prozess /67/. In der Ionenausbeute des Benzols beobachtet man (praktisch gleiche) Beiträge sowohl von der direkten als auch der Autoionisation /67/.

Im Falle des FB's deutet der scharfe stufenförmige Einsatz (Abb. 23) die Bildung der Kationen durch direkte Ionisation an. Zu höheren Energien sind peakförmige Strukturen erkennbar, die vermutlich durch Autoionisation von Rydbergzuständen hervorgerufen werden. Tatsächlich ist aus der Vakuum-UV-Spektroskopie bekannt, daß FB in der Nähe des $IP_{1,ad}$ neutrale Zustände besitzt, welche zu Rydbergserien gehören, die gegen höhere IP's konvergieren /66/.

Bei der exakten Bestimmung von Ionisationspotentialen polyatomiger Moleküle ist zu beachten, daß die IP's zu kleineren Energien verschoben werden, wenn die Ionisation im elektrostatischen Abzugsfeld der Ionenquelle eines Massenspektrometers durchgeführt wird /67/. Der Effekt beruht auf der Ionisation von Rydbergzuständen, die gegen $IP_{1,ad}$ konvergieren und im elektrischen Feld energetisch abgesenkt werden. Bei der Anwendung sehr großer Feldstärken tritt dieser Prozeß als

sogenannte Feldionisation in Erscheinung. Hinsichtlich der Bestimmung von IP's erfolgt die Korrektur dieses Effektes entweder durch die Bestimmung der Feldabhängigkeit mit anschließender Extrapolation auf Nullfeld-Bedingungen /23/ oder durch zeitlich verzögerte, gepulste Abzugsfelder. Diese Methode wurde in den hier beschriebenen Experimenten angewendet. Die Platten R und K_1 des Flugzeitmassenspektrometers (Abb. 11) lagen auf einem Potential von 2 KV, so daß die Ionisation praktisch in einem feldfreien Raum erfolgt. Nach der Ionisation wird ein um ≈ 100 ns verzögerter Rechteckpuls (100 V , $2 \cdot 10^{-6}$ s breit) mittels eines Koppelkondensators auf das Repellerpotential addiert, um die Ionen in Richtung der Spektrometerachse zu beschleunigen.

b) Ionisationspotential von FB-Ar

Der Düsenstrahl , der für die Bestimmung des IP's von FB erzeugt wurde, diente speziell der gezielten Synthese von FB-Ar. Das überschüssige He bewirkte sowohl eine effiziente Abkühlung der Monomeren als auch des Clusters FB-Ar. Die Konzentrationen an FB und Ar im Düsenstrahl erwiesen sich als optimal für die Bildung von FB-Ar.

Die Lage der O-O Bande des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs dieses Komplexes ist bereits aus den 1C-R2PI-Untersuchungen bekannt. Die Anregungsenergie ist im Vergleich zum monomeren FB um -23 cm^{-1} rotverschoben. Der Laser L1 mit fester Photonenenergie $\bar{\nu}_1 = 37\,793 \text{ cm}^{-1}$ präparierte die Cluster im

S_1 -Zustand, wobei die Intensität der Laserpulse so stark abgeschwächt wurde., daß 1C-R2PI keine Rolle spielte ($I_{L1} < 10^4 \text{ W/cm}^2$). Die Ionisation des S_1 -Zustandes von FB·Ar erfolgte mit den stärker fokussierten Laserpulsen LIP ($I \approx 10^6 \text{ W/cm}^2$). Die Durchstimmung der Wellenlänge des ionisierenden Lasers LIP ermöglichte die Bestimmung der Ionenausbeutekurve von $\text{FB} \cdot \text{Ar}^+$ (Abb. 23) im Bereich des ersten Ionisationspotentials $\tilde{X}(\pi b_1)$. Die Kurve zeigt ein stufenförmiges Einsatzverhalten ohne ausgeprägte peakförmige Strukturen. Daher erfolgt die Bildung der $\text{FB} \cdot \text{Ar}^+$ -Ionen vermutlich überwiegend durch direkte Ionisation. Allerdings ist der Anstieg der Kurve ($\approx 45 \text{ cm}^{-1}$) breiter im Vergleich zu FB. Dieses Einsatzverhalten könnte darauf zurückzuführen sein, daß das gemessene IP ($\bar{\nu}_2 = 36\,185 \text{ cm}^{-1}$) des S_1 -Zustandes von FB·Ar lediglich das vertikale IP_v darstellt, d.h. die $\text{FB} \cdot \text{Ar}^+$ Ionen werden in angeregten vdW-Schwingungszuständen erzeugt. Diese Annahme ist nicht unvernünftig, da sich die Gleichgewichtsgeometrie des $\text{FB} \cdot \text{Ar}^+$ von der des neutralen Clusters beträchtlich unterscheiden sollte, weil in den Zuständen $S_1(\text{FB} \cdot \text{Ar})$ und $\tilde{X}(\text{FB} \cdot \text{Ar}^+)$ die Wechselwirkungskräfte von verschiedener Natur sind. In den neutralen Zuständen S_0 und S_1 wird die Bindung zwischen FB und Ar durch die London'schen Dispersionswechselwirkungen hervorgerufen, die proportional zu den Polarisierbarkeiten der Clusterkomponenten sind. Dagegen ist die Bindungsenergie im ionischen Zustand aufgrund

der Wechselwirkung zwischen einem Monopol und einem induzierten Dipol sehr viel größer und läßt einen kleineren Gleichgewichtsabstand erwarten. Dies hat wegen des Franck-Condon-Prinzips zur Folge, daß die Clusterionen bevorzugt in angeregten vdW-Schwingungen gebildet werden.

Zusammenfassend ergaben sich folgende energetische Verhältnisse für FB·Ar im Vergleich zu FB :

$$\delta\bar{v}_1 = \bar{v}_{00}(S_1 \leftarrow S_0; \text{FB} \cdot \text{Ar}) - \bar{v}_{00}(S_1 \leftarrow S_0; \text{FB}) = - 23 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta\bar{v}_2 = \bar{v}_2(X \leftarrow S_1; \text{FB} \cdot \text{Ar}) - \bar{v}_2(X \leftarrow S_1; \text{FB}) = - 195 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta\text{IP} = \delta\bar{v}_1 + \delta\bar{v}_2 = - 218 \text{ cm}^{-1}$$

Diese Daten sind vergleichbar mit den experimentellen Ergebnissen am System Benzol und Benzol·Ar /23/:

$$\delta\bar{v}_1 = - 20 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta\bar{v}_2 = - 151 \text{ cm}^{-1}$$

$$\delta\text{IP} = - 171 \text{ cm}^{-1}$$

Beide Verbindungen, Benzol und FB, werden durch das inerte Ar-Atom gleichermaßen stabilisiert. Die Substitution von H durch F hat hier keinen großen Einfluß. Die experimentell bestimmte Verschiebung der IP's sowie der geringe Substituenteneffekt sind in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen a)

a) J. Jortner, private Mitteilung

4. $S_1 \leftarrow S_0$ Spektren der homogenen Cluster

a) Benzol-vdW- Komplexe

Die R2PI - Spektren der homogenen Benzol-Cluster B_2 und B_3 sind in Abb. 24 dargestellt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte in der Nähe des vibronischen Ursprungs der ${}^1B_{2u}(\pi\pi^*) \leftarrow {}^1A_{1g}$ Anregung von Benzol : $V_{00}(B) = 38086 \text{ cm}^{-1}/22/$. Dieser schwingungslose Übergang ist für das isolierte Benzol-Molekül symmetrieverboten. Die Komplexbildung hebt dieses Verbot auf und erlaubt die optische Anregung der vdW-Cluster.

Die Benzol-Komplexe wurden von Smalley et al. /22/ mit R2PI unabhängig von dieser Arbeit untersucht. Für das Dimere B_2 beobachtet man eine intensive Bande bei -40 cm^{-1} relativ zu $V_{00}(B)$. Dieser rotverschobene Peak entspricht der vibrationslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung vom B_2 . Die anderen spektralen Strukturen beruhen auf der dissoziativen Photoionisation höhere Cluster B_n . Insbesondere die Trimere B_3^+ tragen zur Ionenausbeute von B_2^+ bei, wie aus der übereinstimmenden Lage der Banden hervorgeht.

Das Spektrum von B_3 zeigt ausgeprägte rotverschobene Peaks zwischen -150 und -30 cm^{-1} . Bei -113 cm^{-1} liegt der vibronische Ursprung von B_3 .

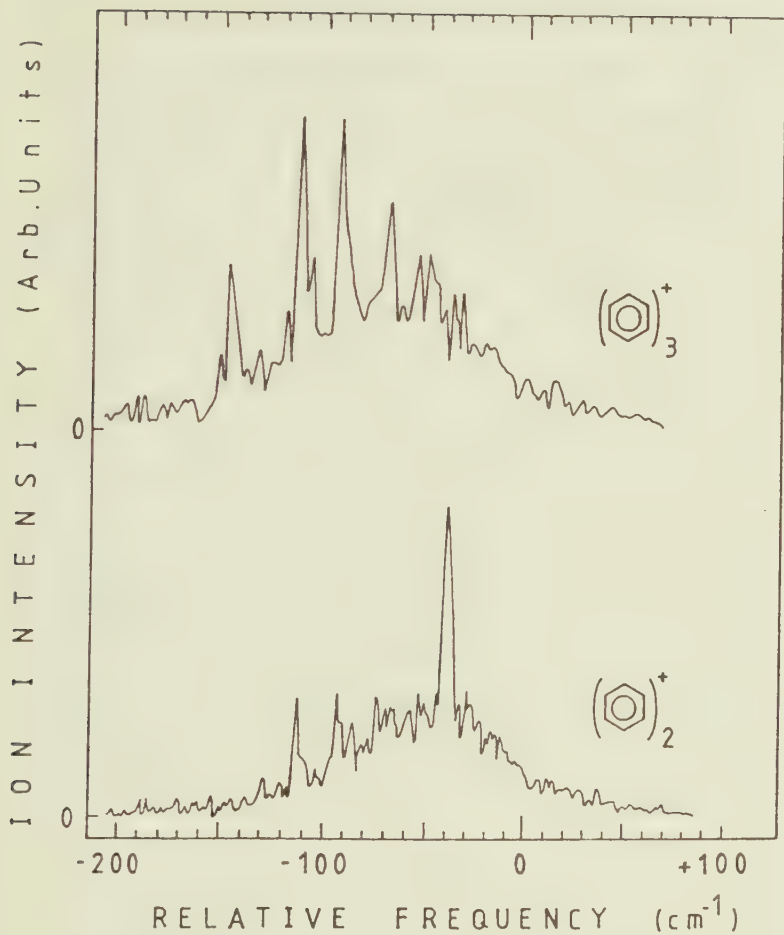


Abb. 24 : R2PI-Spektren der homogenen Benzol-Cluster
 Düsenstrahlbedingungen: 0,4 % Benzol in He
 $p_0 = 4 \text{ bar}$, $80 \mu\text{m}$ Düse ; $\nu_{00} = 38086 \text{ cm}^{-1}$

Die intensiven Peaks bei -93 und -70 cm^{-1} werden als Übergänge interpretiert, die zu angeregten vdW-Schwingungen im S_1 -Zustand führen /22/. Ein weiterer Peak bei -148 cm^{-1} entsteht durch Photofragmentation von B_4^+ und tritt bei kleinerer Benzolkonzentration im Düsenstrahl nicht mehr auf. Die Spektren sind relativ einfach und zeigen kleine bathochrome Verschiebungen. Das bedeutet, daß die vdW-Potentialkurven für B_2 und B_3 jeweils in beiden Zuständen S_0 und S_1 fast identisch sind. Für B_2 tritt ein Peak auf, so daß auch nur ein geometrisch Isomeres existieren sollte. Für die Struktur dieses Dimeren wurde eine T-Form postuliert /69/, bei der ein Benzol-Molekül senkrecht auf der Ringebene des anderen Moleküls steht. Diese Geometrie ist konsistent mit der Kristallstruktur des Benzols /70/, mit dem Dipolmoment des Dimeren /69/ und mit der hier gemessenen geringen Rotverschiebung von -40 cm^{-1} . Dagegen zeigt der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von Benzol in Lösung eine starke Rotverschiebung, die auf der Bildung von Excimeren mit einer "sandwich" Struktur beruht. /71/

b) R2PI-Spektrum von Toluol₂

Die Ionenausbeutekurve von T_2^+ ($T = \text{Toluol}$) ist in Abb.25 gezeigt. Es erscheint ein intensiver Peak bei -21 cm^{-1} , relativ zu $V_{00}(T)$ /53/. Dieser Peak befindet sich auf einem breiten Untergrund ohne ausgeprägte Strukturen und wird

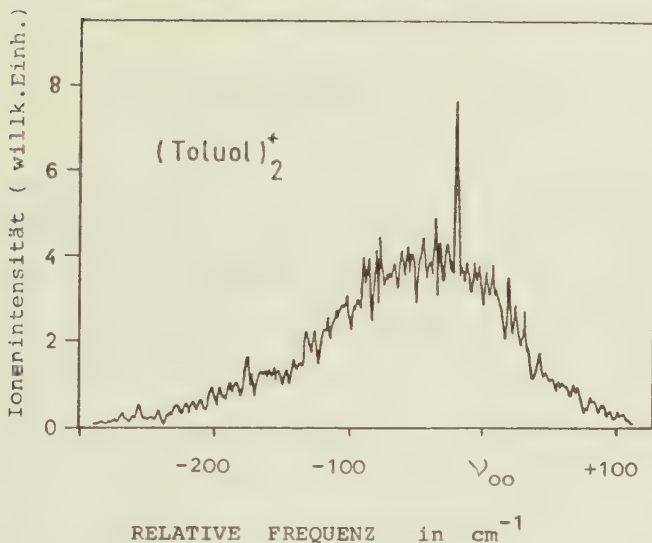


Abb. 25 : $S_1 \leftarrow S_0$ - R2PI-Spektrum von Toluol_2 im spektralen Bereich der O-O Bande von Toluol : $\nu_{\text{OO}} = 37477 \text{ cm}^{-1}$. Aufnahmebedingungen : 0,5 % Toluol in He; $p_0 = 4 \text{ bar}$; Düsendurchmesser : $80 \text{ }\mu\text{m}$; 300 Laserschüsse pro Meßpunkt; Schrittweite : $0,009 \text{ nm}$; Laserpulsenergie: $0,8 \text{ }\mu\text{J}$

in Analogie zu B_2 als vibrationsloser $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang von T_2 interpretiert. Der breite Untergrund in Abb. 25 beruht auf der Photofragmentation höhere T_n^+ -Komplexe, die im gleichen Spektralbereich absorbieren. Abgesehen von den Beiträgen der Photofragmentation zur Ionenausbeute von T_2^+ ist das Spektrum sehr einfach. Die geringe Rotverschiebung zeigt, daß die Potentialhyperflächen (in S_1 und S_0) sehr ähnlich sind. Vermutlich hat auch dieser Komplex eine T-förmige Geometrie.

c) $S_1 \leftarrow S_0$ Spektren der (Fluorbenzol)_n-Cluster

Das FB₂-Dimere (FB = Fluorbenzol) zeigt im Gegensatz zu B₂ und T₂ ein unvergleichlich kompliziertes Spektrum. Es ist zusammen mit der Ionenausbeutekurve von FB₃⁺ in Abb. 26 dargestellt. Die Aufnahme der Spektren wurde im Bereich der O-O Bande von FB unter den in Abb. 26 angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Das R2PI-Spektrum für FB₂ ist ungefähr 350 cm⁻¹ breit und zeigt eine Doppelstruktur. Der erste (rotverschobene) Teil erreicht sein Maximum bei ≈ -120 cm⁻¹ (relativ zu ν_{OO}) und hat keine ausgeprägten Strukturen. Dagegen zeigt der zweite (überwiegend blauverschobene) Teil des Spektrums mehr als 16 schmale Peaks, die sich teilweise überlappen. In Abb. 27 ist eine vergrößerte Darstellung des linienreichen FB₂-Spektrums gegeben. Die spektrale Verschiebung der Banden ist in Tabelle 4 aufgelistet.

Die Verbreiterung des FB₂-Spektrums für $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung kann mehrere Ursachen haben :

- 1) Im Verlauf der Düsenstrahlexpansion entstehen Dimere mit unterschiedlicher Geometrie :
 - "sandwich" - Struktur mit paralleler Anordnung der Phenylringe, wie für den Komplex Benzol·Hexafluorbenzol postuliert worden ist /72/

- T-Struktur in Analogie zu Benzol₂ /69/
- kollineare Anordnung der FB-Moleküle

Welche Geometrie auch vorliegen mag, es können zusätzlich fast isoenergetische Konformere /73/ entstehen, die sich nur durch die relative Lage der F-Atome voneinander unterscheiden.

- 2) Wenn die Gleichgewichtsgeometrien der Dimeren im S_0 - und S_1 -Zustand stark voneinander abweichen, entstehen weitere spektrale Strukturen, die auf der Anregung von intermolekularen Schwingungen im S_1 -Zustand beruhen.
- 3) Thermisch besetzte vdW-Zustände im elektronischen Grundzustand können zu einer Überlagerung von Progressionen führen. Für eine vdW-Vibrationsenergie von 10^{-1} cm und einer Temperatur von 20 K berechnet man, daß nur 50% der vdW-Moleküle den Grundzustand besetzen.
- 4) Photofragmentation größerer Cluster FB_n^+ kann zur Ionenausbeute von FB_2^+ beitragen.

Die Geometrie des FB_2 -Moleküls ist gegenwärtig nicht bekannt. Vermutlich entsteht der rotverschobene Teil des FB_2 -Spektrums durch eine isomere Form des Dimeren.

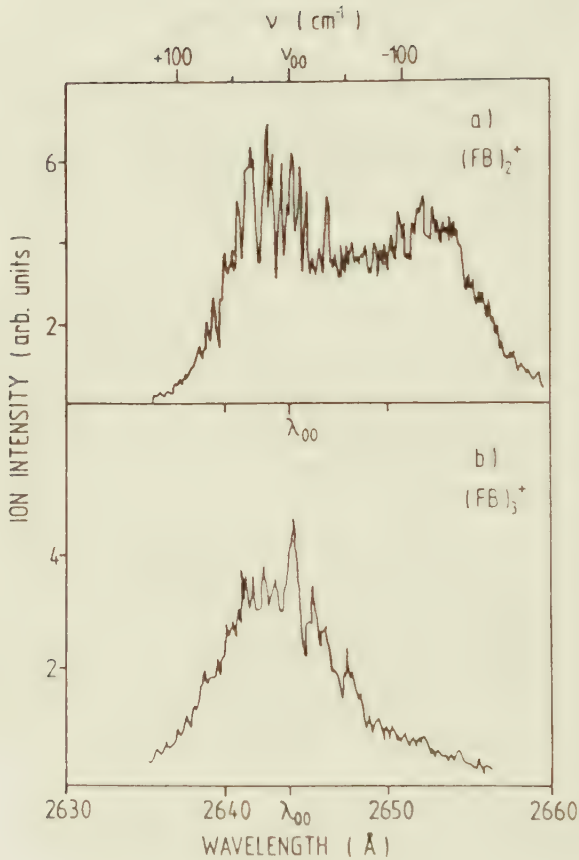


Abb. 26 : Ionenausbeutekurven von FB_2^+ und FB_3^+ im Wellenlängenbereich der O-O Bande von FB $\nu_{00} = 37\,816\text{ cm}^{-1}$. Aufnahmebedingungen: 0,4 % FB in He , $p_0 = 3,12\text{ bar}$, $80\text{ }\mu\text{m}$ Düse; 100 Laserschüsse pro Meßpunkt; Laserpulsenergie : $1\text{ }\mu\text{J}$; Schrittweite : $0,009\text{ nm}$

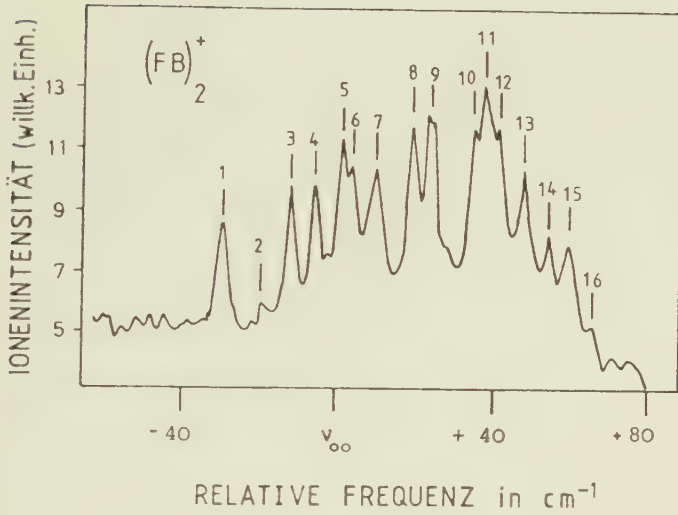


Abb. 27 : Vergrößerte Darstellung von Abb. 26 a

TABELLE 4 :

Relative Frequenzen der spektralen Strukturen im R2PI-Spektrum von FB_2 .

Peaknummer	$\Delta v = v - v_{00}$ in cm^{-1}	rel. Intens.
1	- 29	8
2	- 19	5
3	- 11	9
4	- 5	9
5	+ 2,5	11
6	4,5	10
7	11	10
8	20,5	11
9	25	11,5
10	36	11
11	39	12,5
12	42	11
13	49	10,5
14	55	7,5
15	60,5	7,3
16	62	5

5. Fluorbenzol - CCl_4 - van der Waals Cluster

Die R2PI - Spektren der Komplexe von FB mit Tetrachlor-
kohlenstoff zeigen gut aufgelöste spektrale Strukturen.
In Abb. 28 sind die massen- und energieaufgelösten Spektren
für FB, $\text{FB} \cdot \text{CCl}_4$ und $\text{FB} \cdot (\text{CCl}_4)_2$ dargestellt. Die Cluster
entstanden aus einer expandierenden $\text{He}/\text{FB}/\text{CCl}_4$ Mischung
unter solchen Bedingungen, die für die Bildung kleiner
vdW-Moleküle günstig sind : $p_0 = 7 \text{ bar}$, $D = 80 \mu$, $p_{\text{FB}}/p_0 <$
 $5 \cdot 10^{-4}$, $p_{\text{CCl}_4}/p_0 < 5 \cdot 10^{-4}$. Daher sind keine störende Ein-
flüsse durch Photofragmentation großer Cluster zu erwarten.

Das Spektrum von FB enthält neben der intensiven O-O Bande
rotverschobene Peaks mit sehr geringer Intensität. Es sind
die aus der Untersuchung in Abschnitt IV 1. bekannten heißen
Banden.

Die Ionenausbeutekurve von $\text{FB} \cdot \text{CCl}_4$ zeigt spektrale Strukturen,
die, relativ zur O-O Bande von FB, bathochrom verschoben sind
(Abb. 28). Sie beruhen auf der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung des $\text{FB} \cdot \text{CCl}_4$ -
Komplexes. Der intensive Peak bei -88 cm^{-1} stellt den
schwingungslosen O-O Übergang im Cluster dar. Zu höheren
Energien erscheinen weitere Strukturen, die der Anregung
von intermolekularen Schwingungen des Komplexes im S_1 -Zu-
stand zugeordnet werden (Tabelle 5).

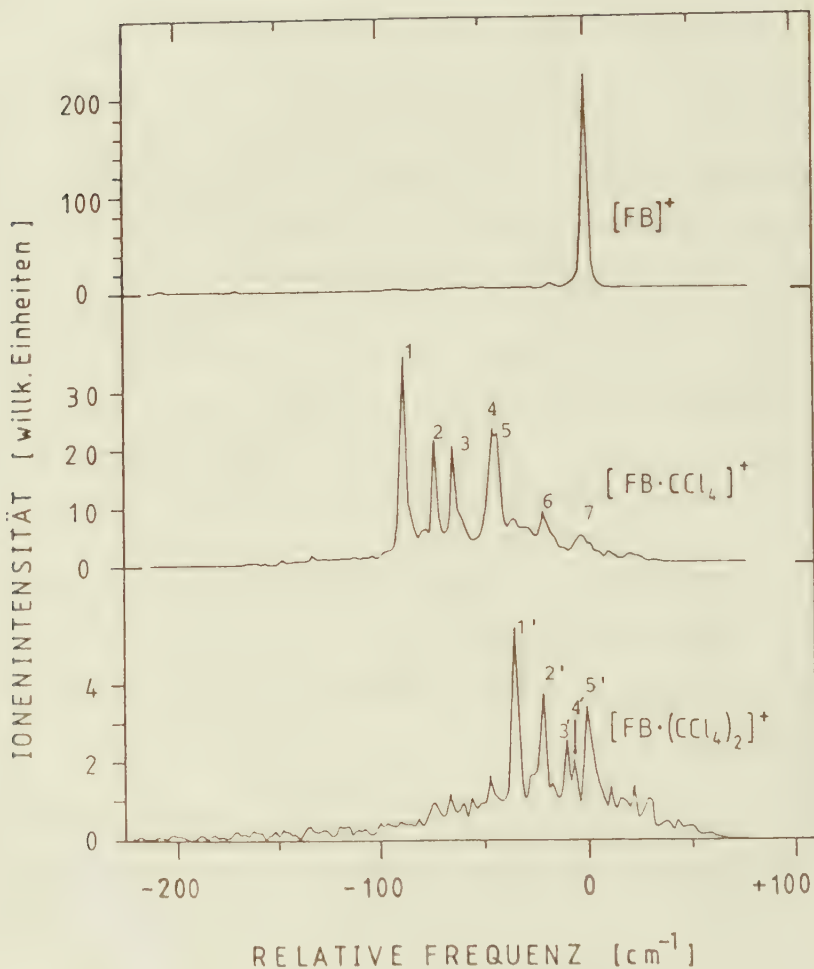


Abb. 28 : Ionenausbeutekurven von FB^+ und FB/CCl_4 vdW-Ionen.
im Bereich der O-O Bande von FB; $\nu_{OO} = 37816 \text{ cm}^{-1}$
Expansionsbedingungen : $FB/CCl_4/He$ -Gemisch
 $p_O = 7 \text{ bar}$; $D = 80 \mu\text{m}$; Konzentrationen :
0,05 % CCl_4 und 0,05 % FB in He

TABELLE 5

Spektrale Verschiebungen der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung in Fluorbenzol $\cdot (CCl_4)_n$ Komplexen ($n = 1, 2$), relativ zu $\nu_{OO}(\text{FB}) = 37816 \text{ cm}^{-1}$.

Complex	Index	$\Delta \nu = \nu_{\text{vdw}} - \nu_{\text{OO}}$ in cm^{-1}		Relative Intensität
FB $\cdot CCl_4$	1	-88	0	100%
	2	-73	15	58%
	3	-65	23	56%
	4	-46	42	65%
	5	-43	45	65%
	6	-22	66	20%
	7	- 2	86	5%
FB $\cdot (CCl_4)_2$	1'	-35	0	100%
	2'	-22	13	70%
	3'	-11	24	50%
	4'	- 7	28	35%
	5'	- 1	34	60%

a) Genauigkeit der Angaben : $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$

Das R2PI- Spektrum für $\text{FB} \cdot (\text{CCl}_4)_2$ ist relativ zur O-O Bande von FB ebenfalls bathochrom verschoben. Die Lage der intensivsten Peaks ist in Tabelle 5 aufgelistet. Die Bande bei -35 cm^{-1} entspricht vermutlich der schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung im $\text{FB} \cdot (\text{CCl}_4)_2$ - Komplex und ist relativ zur O-O Bande von $\text{FB} \cdot \text{CCl}_4$ hypsochrom verschoben. Dieses Verhalten steht ganz im Gegensatz zur Additivitätsregel, die im Falle der $\text{FB} \cdot (\text{Edelgase})_n$ -Komplexe mit $n = 1, 2$ strikt eingehalten wurde (S. 64). Die Additivitätsregel gilt, wenn äquivalente Bindungsplätze besetzt werden. Daher liegt der Schluß nahe, daß die Geometrie des $\text{FB} \cdot (\text{CCl}_4)_2$ Clusters von der in Abb. 22 dargestellten sehr verschieden ist. Wahrscheinlich lagert sich das zweite hinzukommende CCl_4 Molekül nicht dem FB an, sondern geht eine vdW-Bindung mit dem ersten CCl_4 Molekül ein, um den energetisch stabileren Komplex $\text{FB} \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{CCl}_4$ zu bilden. Dafür sprechen auch quantenmechanische Rechnungen am vergleichbaren System Benzol- CCl_4 /58/. Sie ergaben, daß die Potentialkurve für die Konfiguration $\text{CCl}_4 \cdot \text{B} \cdot \text{CCl}_4$ kein Minimum hat.

6. Fluorbenzol-Dioxan Cluster

In Abb. 29 sind die R2PI-Spektren von Fluorbenzol und Fluorbenzol-Dioxan (FB-DX) dargestellt. Beide Spektren beruhen auf der Anregung eines π -Elektrons in das erste unbesetzte π^* -Orbital und reflektieren das Absorptionsverhalten des S_1 -Zwischenzustandes von FB und FB-DX. Im Spektrum für FB sind außer der intensiven O-O Bande bei $\nu_{OO} = 37816 \text{ cm}^{-1}$ noch rotverschobene heiße Banden zu beobachten, deren Intensität aber aufgrund der guten Abkühlung im Strahl kleiner als 1% ist.

Das Absorptionsverhalten des S_1 Zustandes von FB-DX führt zu einem Spektrum mit wohldefinierter Progression, die auf die intermolekulare vdW-Streckschwingung im S_1 -Zustand zurückzuführen ist. Die relativen Frequenzen der 5 intensiven Peaks sind in Tabelle 6 angegeben.

Der Cluster FB-DX zeigt eine bathochrome Verschiebung von $-34,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Rotverschiebung kann durch vdW-Wechselwirkung des Fluorbenzols mit dem stark polarisierbarem DX erklärt werden. Die Rotverschiebung deutet an, daß die Bindung im angeregten Zustand um $34,5 \text{ cm}^{-1}$ stärker ist. Dieses Verhalten wird immer dann beobachtet, wenn das Solvensmolekül unpolar ist.

TABELLE 6

Anregungsenergien für den FB·DX-Komplex

Index	$\Delta V = V - V_{00}$ in cm^{-1}	Relative Intensität	Zuordnung
1	-34,5a)	65%	ω_1
2	-16	80%	$2\omega_1$
3	+ 3	100%	$3\omega_1$
4	+21	70%	$4\omega_1$
5	+38,5	45%	$5\omega_1$

a) Genauigkeit der Angaben : 1 cm^{-1}

Tatsächlich hat DX in seiner stabilen Konformation, der Sesselform, aus Symmetriegründen kein Dipolmoment. DX ist im UV-Bereich optisch transparent bis 200 nm. Zusammen mit der relativ kleinen Rotverschiebung führt dies zu dem Schluß, daß die elektronische Anregungsenergie in der FB-Komponente des Clusters lokalisiert ist. Allerdings ist die S_1 Potentialhyperfläche deutlich verschieden von der des Grundzustandes, wodurch die ausgeprägte Schwingungsprogression hervorgerufen wird.

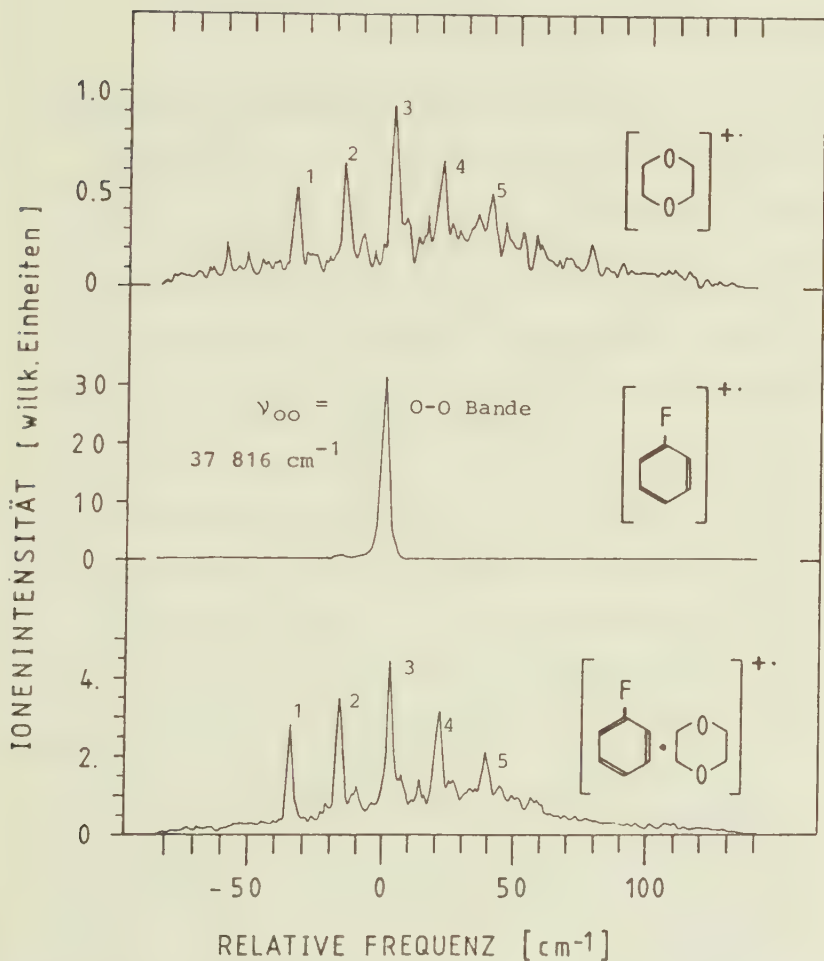


Abb.29 : $S_1 \leftarrow S_0$ - R2PI-Spektrum von FB und FB-DX.

Ionenausbeutekurve von DX⁺. Expansions- und

Aufnahmebedingungen : 0,05% FB und 0,05% DX in

He als Trägergas; $p_0 = 4,8$ bar; Düsendurchmesser: 80 μm ;

Laserpulsenergie : 1,5 μJ ; Anzahl der Laserschüsse: 400;

Schrittweite: 0,009 nm.

Ladungstransfer im ionischen Komplex $(\text{FB} \cdot \text{DX})^+$

Bei der massenspektroskopischen Analyse des Düsenstrahls, erzeugt durch gemeinsame Expansion von He/FB/DX wurden neben homogenen FB_n , gemischten $\text{FB}_n \text{DX}_m$ auch homogene DX_m^+ Clusterionen nachgewiesen. Letztere können aber nicht durch R2PI neutraler DX_m -Komplexe entstehen, da diese Cluster im Wellenlängenbereich um 264 nm transparent sind. Tatsächlich wurden in einem Düsenstrahl, der neben He nur DX enthielt, keine DX_m -Clusterionen beobachtet. Deshalb darf angenommen werden, daß diese DX_m^+ -Cluster durch unimolekularen Zerfall von $(\text{FB}_n \text{DX}_m)^+$ Ionen erzeugt werden. Dabei erhob sich die Frage, ob für einen gegebenen Cluster DX_m^+ das "Precursorion" ermittelt werden kann. Diese Frage ließ sich für große Cluster $\text{FB}_n \text{DX}_m$ mit $n, m > 1$ nicht eindeutig beantworten, weil die entsprechenden Spektren ungewöhnlich kompliziert sind, vergleichbar mit der Situation der homogenen FB_n -Cluster. Deshalb wurde der Düsenstrahl so präpariert, daß keine höheren Cluster gebildet werden. Unter diesen Bedingungen wurde die Ionenausbeute von DX^+ , FB^+ , und $(\text{FB} \cdot \text{DX})^+$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Identität der intensivsten spektralen Strukturen (Peaks 1 bis 5) in den DX und FB·DX Spektren beweist eindeutig, daß das DX^+ den vdW-Cluster $(\text{FB} \cdot \text{DX})^+$ als Precursor hat.

Die Details der Potentialhyperfläche im FB-DX Clusterion (mit insgesamt 72 Freiheitsgraden) sind natürlich nicht bekannt. Bemerkenswert sind aber zwei Eigenschaften dieser Zerfallsreaktion :

1. Der unimolekulare Zerfall erfolgt mit hoher Selektivität, d.h. es tritt nur der Zerfall zu FB und DX^+ auf; die inverse Reaktion, bei der FB^+ und DX entstehen wird nicht beobachtet. Diese Selektivität ist insbesondere deswegen von großem Interesse, weil das Ionisationspotential von DX nur ein wenig kleiner ist als das von FB :

$$IP(DX) = 9,19 \text{ eV} \quad /68/$$

$$IP(FB) = 9,199 \text{ eV} \quad / \text{ diese Arbeit } /.$$

offensichtlich reagiert das Elektron sehr empfindlich auf diese geringen Unterschiede.

2. Die Zerfallsreaktion wird durch die intermolekulare vdW-Bewegung nicht beeinflusst.

7. Fluorbenzol - Wasser Aggregate

In Abb. 30 sind die Ionenausbeutekurven der Kationen FB^+ , $(\text{FB} \cdot (\text{H}_2\text{O}))^+$ und $(\text{FB} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2)^+$ relativ zur $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ O-O Bande des Fluorbenzols dargestellt. Die Kurven zeigen prominente Peaks, die hypsochrom verschoben sind. Die übereinstimmende Lage einiger Peaks läßt vermuten, daß die Spektren durch dissoziative Photoionisation beeinflusst werden. Um die Herkunft der Ionen aufzuklären, wurden die R2PI-Massenspektren bei $\Delta v = +183 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 31,1) und $\Delta v = +118 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 31,2) aufgenommen. Es ergibt sich folgendes:

1. Höhere Cluster tragen nicht zur Ionenausbeute bei.
2. Die O-O Bande von $\text{FB}(\text{H}_2\text{O})_2$ ist um $+183 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben. Nach der Ionisation fragmentiert dieser Cluster überwiegend zu $(\text{FB} \cdot (\text{H}_2\text{O}))^+$ und H_2O . Mit kleinerer Wahrscheinlichkeit entsteht auch FB^+ .
3. Die O-O Bande von $\text{FB}(\text{H}_2\text{O})$ ist um $+118 \text{ cm}^{-1}$ hypsochrom verschoben. Das Clusterion $\text{FB}(\text{H}_2\text{O})^+$ zerfällt mit einer Wahrscheinlichkeit von fast 50% zu FB^+ und H_2O .

Die beobachteten Blauverschiebungen deuten an, daß die vdW-Bindungsenergien im S_1 Zustand geschwächt sind. Die spektrale Verschiebung der elektronischen Anregung ist für das zweite hinzukommende Wassermolekül nicht additiv.

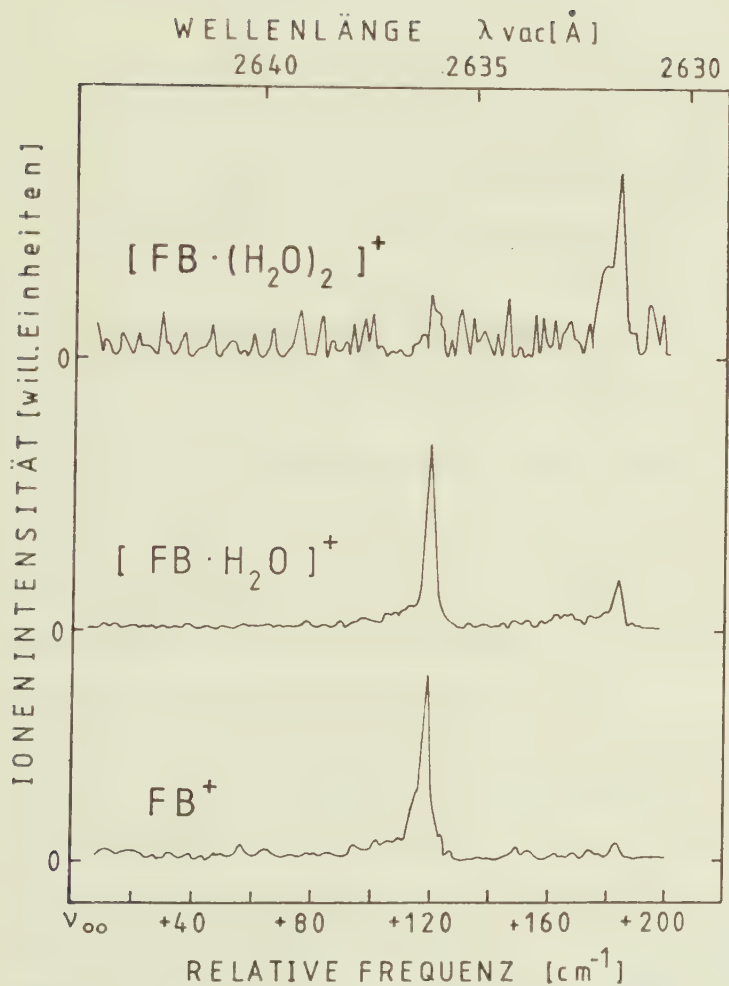


Abb. 30 : Ionenausbeutekurven von FB^+ und $(\text{FB} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n)^+$ -

Aggregaten im Bereich der O-O Bande von FB :

$\nu_{\text{OO}} = 37816 \text{ cm}^{-1}$. Düsenstrahlbedingungen:

0,05% FB und 0,1% Wasser in He, $p_0 = 3 \text{ bar}$

Düsendurchmesser : 80 μm .

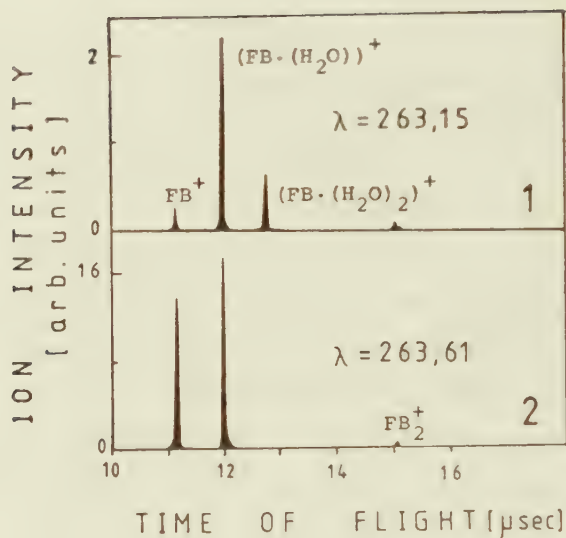


Abb.31 : Flugzeitmassenspektren, aufgenommen an einem FB/Wasser/Helium Molekularstrahl; Bedingungen wie in Abb. 30 . Bei der Aufnahme des Spektrums 1 war die Laserwellenlänge in Resonanz mit der O-O Bande von $\text{FB}(\text{H}_2\text{O})_2$; bei Spektrum 2 wurde $\text{FB}(\text{H}_2\text{O})$ resonant angeregt.

Vermutlich ist im Komplex mit zwei Wassermolekülen ein Wasser-Dimer : $(\text{H}_2\text{O})_2$ an das Fluorbenzol gebunden. Für $(\text{H}_2\text{O})_2$ wurde eine Bindungsenergie von 15 kJ/Mol angegeben /59/. Die ausgeprägte Tendenz von H_2O zur Selbstassoziation verhindert wahrscheinlich die Bildung von vdW-Komplexen mit der Konfiguration $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{FB} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

8. Fluorbenzol - Methanol - Cluster

Während der adiabatischen Expansion einer Gasmischung aus FB/Methanol und He entstanden unter geeigneten Bedingungen (bei einem hohen Partialdruck von Methanol, (M)) große Solvatkomplexe $\text{FB} \cdot \text{M}_n$, die mit R2PI massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten ($n = 1, \dots, 25$). Im Flugzeitmassenspektrum traten zusätzliche Fragmentionen auf, die durch HF-Abspaltung aus den $\text{FB} \cdot \text{M}_n^+$ -Aggregaten hervorgehen. Das Fragment mit der kleinsten Masse hatte die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}^+$.

Wie im Falle der FB-Dioxan Cluster stellte sich die Frage nach dem Precursor dieses Produktions. Unter kontrollierten Synthesebedingungen wurde ein FB/M/He-Molekularstrahl erzeugt, der praktisch keine $\text{FB}_{n\text{m}}$ -Komplexe ($n > 1, m > 1$) enthielt. Das Flugzeitmassenspektrum (Abb. 33) zeigt überwiegend nur die Ionen FB^+ , $\text{FB} \cdot \text{M}^+$ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}^+$.

In Abb. 32 ist das R2PI-Spektrum von $(\text{FB} \cdot \text{M})^+$ zusammen mit der Ionenausbeute von FB^+ und $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}^+$ dargestellt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte gleichzeitig während eines Laserscans in dem Bereich der schwingungslosen $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ Anregung von FB ($\nu_{00} = 37816 \text{ cm}^{-1}$). Die Ionenausbeutekurve von $(\text{FB} \cdot \text{M})^+$ zeigt insgesamt fünf hypsochrom verschobene Peaks (Tabelle 6).

Die Verschiebung liegt in der gleichen Größenordnung wie die im Falle der $\text{FB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Cluster und dies läßt auf die gleiche Art der Wechselwirkung zwischen den Clusterkomponenten schließen.

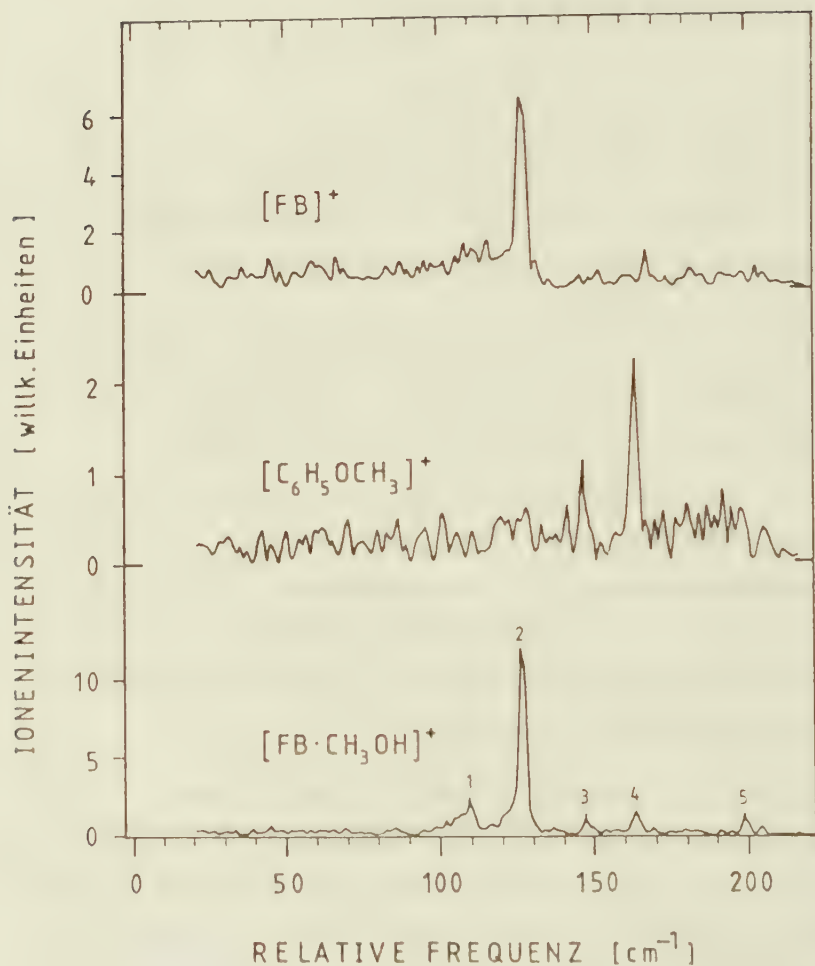


Abb. 32 : $S_1 \leftarrow S_0$ -R2PI-Spektrum von $FB \cdot CH_3OH$ und Fragment-Ionenausbeutekurven für Anisol⁺ und FB⁺. Die Spektren wurden in der Nähe der O-O Bande von FB bei $\nu_{OO} = 37816 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Expansions- und Aufnahmebedingungen wie in Abb. 33

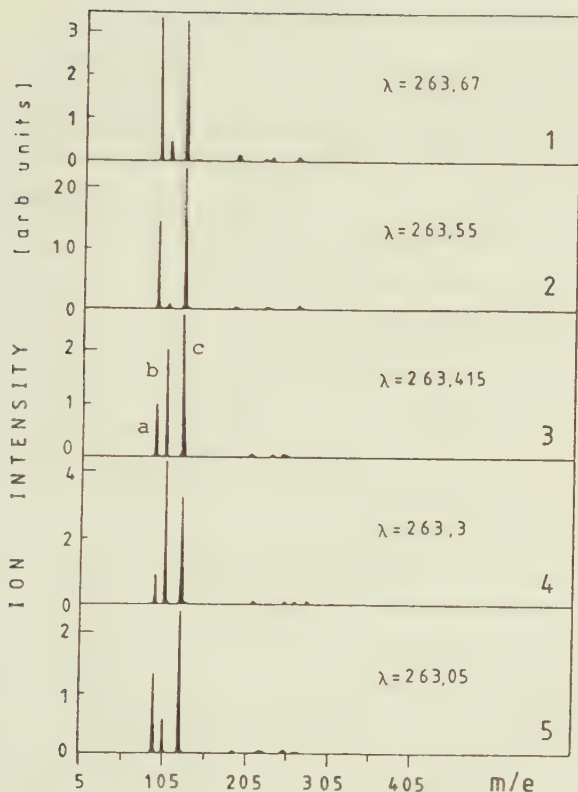


Abb.33 : Flugzeitmassenspektren der Ionen FB^+ (a), Anisol^+ (b) und $\text{FB} \cdot \text{CH}_3\text{OH}^+$ (c). Die Spektren 1 bis 5 wurden bei Laserwellenlängen aufgenommen, die zu den Peaks 1 bis 5 in Abb.32 führen. Düsenstrahlbedingungen : 0,01 % FB und 0,01 % Methanol in He als Trägergas; $p_0 = 4 \text{ bar}$, Düsendurchmesser : $80 \mu\text{m}$. Laserpulsenergie: $1,5 \mu\text{J}$; Anzahl der Laserschüsse: 200 je Spektrum.

TABELLE 6

Spektrale Verschiebungen im $S_1 \leftarrow S_0$ - R2PI-Spektrum von $(\text{FB} \cdot \text{CH}_3\text{OH})$; rel. Intensitäten und Zerfallskanäle des Ions.

Peak-Index	$\Delta v = v - v_{00}$	Relative Intensität	Haupt-Zerfallsprodukt
1	109 ^{a)}	15	FB^+
2	126	100	FB^+
3	148	10	Anisol^+
4	163	14	Anisol^+
5	198	10	FB^+

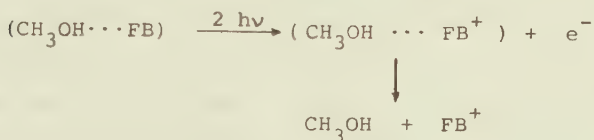
a) Genauigkeit der Angaben : $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$

Offensichtlich wird die van der Waals Bindung durch Wechselwirkung der permanenten Dipole geschwächt ($\mu_{\text{FB}} = 1,6 \text{ D}$, $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,85 \text{ D}$, $\mu(\text{CH}_3\text{OH}) = 1,7 \text{ D}$; /60/); dieser Effekt wirkt sich im S_1 - Zustand stärker als im S_0 - Grundzustand aus, da das Dipolmoment des FB's infolge der elektronischen Anregung um $0,3 \text{ D}$ zunimmt /61/. Die Destabilisierung der vdW-Bindung tritt dann als hypsochrome Verschiebung in den $S_1 \leftarrow S_0$ Spektren des solvatisierten FB's in Erscheinung. Ähnliche Solvatationseffekte wurden auch am System "Fluoren/polares Molekül" beobachtet /62/. In Analogie zu $\text{FB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ beruht die intensive Bande bei $\Delta v = 126 \text{ cm}^{-1}$ (Peak 2 in Abb. 32) wahrscheinlich auf dem schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang im $\text{FB} \cdot \text{M}$ -Molekül. Die

anderen Peks gehören dann zu Übergängen mit angeregten intermolekularen Vibrationen. Ob auch isomere Formen des FB·M -Moleküls das Spektrum beeinflussen , kann erst aus den rotationsaufgelösten Banden geschlossen werden.

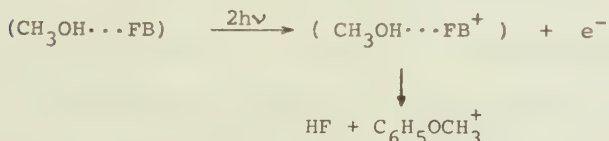
Nach der Ionisation zeigt der FB·M -Cluster ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. In Abhängigkeit von der anregenden Wellenlänge eröffnen sich mit hoher Selektivität zwei Reaktionsmöglichkeiten :

- 1) unimolekulare Spaltung der vdW-Bindung durch vibratorische Prädissoziation:



Dieser Zerfallsmechanismus wurde auch bei FB·H₂O und FB·Edelgas -Komplexen beobachtet.

- 2) chemische Reaktion im vdW-Clusterion mit nachfolgender Dissoziation. Aus den Abbn. 32 und 33 geht eindeutig hervor, daß diese Reaktion im 1:1 Cluster abläuft :



Für die Energetik der Reaktion sei angenommen, daß der Phenylring während der F-Substitution erhalten bleibt, so daß neben HF das Anisol-Kation entsteht. Mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Daten /63/ ergibt sich für die Substitution :



eine Standard-Reaktionsenthalpie von $\Delta_R H = - 104 \text{ kJ/Mol}$. Dieser Wert gilt näherungsweise auch für die Reaktion mit $(\text{FB} \cdots \text{CH}_3\text{OH})^+$ als Ausgangsprodukt, weil die Bindungsenergie im vdW-Ion nur einige kJ/Mol beträgt. Obwohl die Reaktion stark exotherm ist, läuft sie nicht vollständig ab; nur etwa 50% der $\text{FB} \cdots \text{M}^+$ -Komplexe liefern HF und Anisol (Peak 4 in Abb. 32). Dieses Ergebnis läßt sich nur dadurch erklären, daß die Ionen-Molekülreaktion entlang der Reaktionskoordinate eine Aktivierungsbarriere überschreiten muß (Abb. 34). Die energetische Obergrenze der Barriere kann durch folgende Betrachtungen abgeschätzt werden :

- a) $\text{IP}_1(\text{FB}) = 9,199 \text{ ev } (=73822 \text{ cm}^{-1})$
- b) $\text{IP}_1(\text{FB}) \geq \text{IP}_1(\text{FB} \cdots \text{CH}_3\text{OH})$
- c) $2h\nu (S_1 \leftarrow S_0) = 75956 \text{ cm}^{-1} \text{ (Peak 4)}$
- d) $2h\nu - \text{IP}_1(\text{FB}) = 2134 \text{ cm}^{-1} \text{ (} \approx 5 \text{ kcal/Mol)}$

Durch R2PI werden maximal ca. 5 kcal/Mol als innere Energie auf das Ion $(\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{FB}^+)$ übertragen und demzufolge muß die Aktivierungsenergie E_a kleiner als 5 kcal/Mol sein.

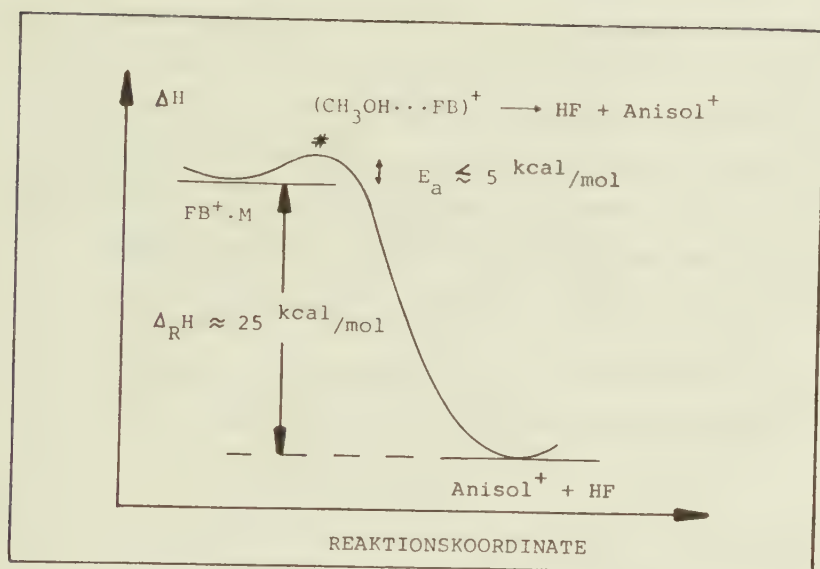


Abb. 34 : Reaktionsprofil für die Bildung von Anisol^+ und HF. Die Reaktion ist stark exotherm und nach dem Prinzip von Hammond sollte der Übergangszustand $(\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{FB}^+)^{\#}$ große Ähnlichkeit mit dem Ausgangszustand der Reaktion haben.

Tatsächlich beobachtet man bei Ionen-Molekülreaktionen in der Gasphase derartig kleine Aktivierungsenergien. Nach dem Prinzip von Hammond /64/ ist die Geometrie des aktivierten Komplexes $\#$ bei stark exothermen Reaktionen sehr ähnlich der des reagierenden Ausgangskomplexes. Die Stabilität und Energetik der Ausgangsstoffe beeinflusst dann die Höhe der Aktivierungsenergie.

Bei der beobachteten Reaktion zwischen Methanol und Fluorbenzol⁺ muß die H—OCH₃ Bindung gespalten werden. Die Bindungsenergie beträgt 104,4 kcal/Mol /60/. Dagegen ist die H—OH Bindung im Wasser-Molekül um 15 kcal/Mol größer. Dies könnte der Grund dafür sein, daß die Reaktion,



nicht beobachtet wurde, obgleich sie mit $\Delta_{\text{R}}^{\text{H}} \approx -24$ kcal/Mol ebenfalls stark exotherm ist.

V. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die laserinduzierte resonante Zwei-Photonen-Ionisation (R2PI) in Kombination mit der Flugzeitmassenspektroskopie wurde als leistungsfähige, diagnostische Methode für die Untersuchung der Abkühlung und der Clusterbildung während der adiabatischen Düsenstrahlexpansion eingesetzt.
2. Für diesen Zweck wurde ein spezielles Flugzeitmassenspektrometer konstruiert und hinsichtlich der Auflösung und Transmission optimiert.
3. Die Abkühlung von Fluorbenzol wurde systematisch untersucht und lieferte neue spektrale Strukturen im $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang.
4. Die R2PI-Methode erlaubte zusammen mit einer neuartigen Gasmischanlage die empirische Ermittlung der Expansionsparameter für die gezielte Synthese von van-der-Waals-Komplexen, insbesondere des Fluorbenzols mit Argon und typischen Lösungsmittelmolekülen (H_2O , CH_3OH , CCl_4 , p-Dioxan).
5. Für zahlreiche vdW-Cluster wurden die massen- und energieaufgelösten Ionenausbeutekurven gemessen und als $S_1 \leftarrow S_0$ Elektronenspektren interpretiert. Die Solvation des aromatischen Moleküls bewirkt kleine spektrale Verschiebungen der $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung. Diese Verschiebungen sind von der Art und Anzahl der Solvat-Teilchen abhängig. Es

wurde im einzelnen gefunden, daß die Solvatisierung des Fluorbenzols mit unpolaren Teilchen (Ar, Kr, CCl_4 , Dioxan) die $S_1 \leftarrow S_0$ Anregungsenergie von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ bathochrom verschiebt, wohingegen polare Lösungsmittelmoleküle (H_2O und CH_3OH) eine hypsochrome Verschiebung bewirken.

6. Die untersuchten vdW-Komplexe zeigen nach erfolgter Ionisation ein ausgeprägtes dynamisches Verhalten. Es läßt sich wie folgt klassifizieren :
 - a) dissoziative Ionisation, d.h. Spaltung der vdW-Bindung im Cluster-Kation durch vibratorische Prädissoziation.
 - b) Elektronentransfer im Kation mit nachfolgender Dissoziation
 - c) chemische Reaktion im Kation gefolgt von Fragmentation.
7. Der Solvat-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5\text{F} \cdots \text{Dioxan})^+$ reagiert ausschließlich nach Mechanismus b). Es entsteht Dioxan^+ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$.
8. Der Solvat-Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5\text{F} \cdots \text{HOCH}_3)^+$ reagiert unter isolierten Bedingungen mit hoher Photoselektivität entweder nach Mechanismus a) oder c). Im zweiten Fall entsteht HF und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$. Die laserinduzierte und photoselektive chemische Reaktion von solvatisierten Komplexen mit definierter Zusammensetzung wurde erstmalig in dieser Arbeit beobachtet und eröffnet weitere Möglichkeiten für die Untersuchung der Reaktionsenergetik, des aktivierten Komplexes und der sogenannten "state-to-state"-Reaktionen.
9. Ein Excimer-Laser und zwei durchstimmbare Farbstofflaser wurden eingesetzt, um mit hoher Genauigkeit das erste Ionisationspotential von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ und erstmalig von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F} \cdots \text{Ar}$ zu bestimmen.

VI LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ G. E. Ewing,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 486 (1972)
- /2/ W. Klemperer ,
Ber. Bunsenges. 78, 128 (1974)
- /3/ G. E. Ewing ,
Acc. Chem. Res. 8, 185 (1975)
- /4/ B. L. Blaney and G. E. Ewing,
Ann. Rev. Phys. Chem. 27, 553 (1976)
- /5/ D. H. Levy,
in: Photosensitive Chemistry, Part I, p323
eds. J. Jortner, R. D. Levine, S. A. Rice
Adv. in Chem. Phys. Vol. XLVII
ed. I. Prigogine, S. A. Rice
Wiley Interscience, New York, 1981
- /6/ J. A. Beswick, J. Jortner,
in : Photosensitive Chemistry, Part I, p363
siehe Ref. /5/
- /7/ D. H. Levy,
Ann. Rev. Phys. Chemistry 31, 197 (1980)
- /8/ F. F Abraham,
Homogenous Nucleation Theory
Academic Press, New York, 1974
- /9/ R. van Hardevald and F. Hartog,
And. Catal. 22, 75 (1972)
- /10/ J. C. Slater, K. H. Johnson,
Phys. Today 27, 34 (1974)
- /11/ M. H. Abraham,
Solvent Effects on Transition States and Reaction Rates
Prog. Phys. Org. Chem. 11, 1 (1974)
- /12/ E. S. Amis,
Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms,
Academic Press, New York, 1966

- /13/ A. D. Buckingham, E. Lippert and S. Bratos (Hrsg.)
"Organic Liquids- Structure, Dynamics and Chemical
Properties"
Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1978
- /14/ C. Reichardt,
Solvent Effects in Organic Chemistry,
Monographie in Modern Chemistry
(Hrsg. A. F. Ebel) Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- /15/ R. E. Smalley, L. Wharton and D. H. Levy,
Acc. Chem. Res. 10, 139 (1977)
- /16/ D. H. Levy, L. Wharton and R. E. Smalley,
in: Chemical and Biochemical Applications of Lasers,
Vol. 2 ed. C. B. Moore
Academic Press, New York, 1977, p1
- /17/ A. Amirav, U. Even, J. Jortner,
Chem. Phys. 51, 31 (1980)
- /18/ T. J. Balle, E.J. Campbell, M.R. Keenan and W.H. Flygare,
J. Chem. Phys. 71, 2723 (1979); 72, 922 (1980)
- /19/ C. Y. Ng,
Adv. Chem. Phys. Vol. LII, p264
ed. I. Prigogine and S. A. Rice
Wiley, New York, 1983
- /20/ T. A. Milne, F.T. Greene and J. E. Beachey,
J.Chem. Phys. 56, 5340 (1972)
- /21/ A. Herrmann, M. Hofmann, S. Leutwyler, E. Schumacher
and L. Wöste,
Chem. Phys. Letters 62 216 (1979)
- /22/ J. B. Hopkins, D. E. Powers and R. E. Smalley,
J. Phys. Chem. 85 3739 (1981)
- /23/ K. H. Fung, W. E. Henke, T. R. Hays and E. W. Schlag,
J. Phys. Chem. 85, 3560 (1981)
- /24/ S. Leutwyler, U. Even and J. Jortner,
Chem. Phys. Letters 86 439 (1982)

- /25/ K. Fuke and K. Kaya,
Chem. Phys. Letters 91, 311 (1982)
- /26/ H. J. Neusser,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 168 (1981)
- /27/ U. Boesl, H. J. Neusser and E. W. Schlag,
Chem. Phys. 55, 193 (1981)
- /28/ A. Kantrowitz and J. Grey,
Rev. Sci. Instrum. 22, 328 (1951)
- /29/ G. B. Kistiakowsky and W. P. Slichter,
Rev. Sci. Instrum. 22, 333 (1951)
- /30/ E. W. Becker and K. Bier,
Z. Naturforschung Teil A 9, 975 (1954)
- /31/ J. B. Anderson, R. P. Andres, J. B. Fenn,
Adv. Chem. Phys. 3, 275 (1966)
- /32/ H. Pauly and J. P. Toennies,
Methods of Exp. Phys. 7A, 227 (1982)
- /33/ J. B. Anderson,
in: Gasdynamics Series ed. P. Wegener
"Molecular Beams and Low Density Gasdynamics"
Marcel Dekker, New York, 1966, p84
- /34/ A. Ashkenas and F. S. Sherman,
in: Rarefied Gas dynamics, Vol. 2
ed. J. H. de Leeuw, Academic Press, N.York, 1966, p84
- /35/ A. L. J. Burgmans, J. M. Farrar and Y. T. Lee,
J.Chem. Phys. 64, 1345 (1976)
- /36/ A. P. J. van Deursen and J. Reuss,
J. Chem. Phys. 63, 4559 (1975)
- /37/ S. M. Beck, M. G. Liverman, D. L. Monts, R. E. Smalley,
J. Chem. Phys. 70, 232 (1979)
- /38/ D. H. Parker, J. O. Berg and M. A. El-Sayed,
Adv. in Laser Chemistry, ed. A. H. Zewail
Springer Series in Chem. Phys. 1978, p320

- /39/ U. Boesl, H. J. Neusser and E. W. Schlag,
Z. f. Naturforschung 33A, 1546 (1978)
- /40/ W. C. Wiley, I. H. Mc Laren,
Rev. Sci. Instrum. 26, 1150 (1955)
- /41/ J. Murakami, K. Kaya and M. Ito,
J. Chem. Phys. 72, 3263 (1980)
- /42/ E.D. Lipp and C. J. Seliskar,
J. Mol. Spectrosc. 87, 242 (1981)
J. Mol. Spectrosc. 87, 255 (1981)
- /43/ C. J. Seliskar and E. D. Lipp,
Chem. Phys. Letters 59, 47 (1978)
- /44/ J. Watanabe, T. Nakayama and J. Motl,
J. Quant. Spectry. Radiative Transfer 2, 369, (1962)
- /45/ R. C. Dunbar, H. H-I. Teng, E. W. Fu,
J. Am. Chem. Soc. 101, 6506 (1979)
- /46/ V. S. Letokhov
Ann. Rev. Phys. Chem. 28, 133 (1977)
- /47/ G. H. Kirby
Molecular Physics 19, 289 (1970)
- /48/ A. Amirav, U. Even, J. Jortner,
J. Chem. Phys. 71, 2319 (1979)
- /49/ A. Amirav, U. Even, J. Jortner,
J. Chem. Phys. 75, 3770 (1981)
- /50/ A. Amirav, U. Even, J. Jortner, F. W. Birss
and D. A. Ramsey,
Can. J. Phys. 61, 278 (1983)
- /51/ J. Jortner, U. Even, S. Leutwyler and Z. Berkovitch-Yell
J. Chem. Phys. 78, 309 (1983)
- /52/ G. Bieri, L. Åsbrink, W. von Niessen,
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 23, 281 (1981)

- /53/ J. T. Meek, S. R. Long and J. P. Reilly,
J. Chem. Phys. 86, 2809 (1982)
- /54/ M. J. Ondrechen, Z. Berkovitch-Yellin and J. Jortner,
J. Am. Chem. Soc. 103, 6586 (1981)
- /55/ C. D. Cooper,
J. Chem. Phys. 22, 503 (1954)
- /56/ K. H. Fung, H. L. Selzle and E. W. Schlag,
Z. Naturfor. 36a, 1338 (1981)
- /57/ N. Gonohe, N. Suzuki, H. Abe, N. Mikami, M. Ito,
Chem. Phys. Letters 94, 549 (1983)
- /58/ I. M. Brinn,
Z. Naturf. 35a, 418 (1980)
- /59/ L. A. Curtiss, D. J. Frurip, M. Blander,
J. Chem. Phys. 71, 2703 (1979)
- /60/ Handbook of Chemistry and Physics 58th ed.
CRC-Press, Palm Beach, Florida, 1977
- /61/ C. Leibovici,
J. Chem. Phys. 54, 4966 (1971)
- /62/ U. Even, J. Jortner,
J. Chem. Phys. 78, 3445 (1983)
- /63/ J.L.Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock,
J.T. Herron, K. Braxl and F.H. Field,
Nat. Stand. Ref. Data System NSRDS-NBS 26, Washington 1969
- /64/ G. S. Hammond,
J Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955)
- /65/ J. Berkowitz :
Photoabsorption, Photoionisation, Photoelectron
Spectroscopy
Academic Press, 1979

- /66/ " Synchrotron Radiation "
Topics in Current Physics, Kapitel 6, S. 269
ed. C. Kunz, Heidelberg, 1979
- /67/ M. A. Duncan, T. G. Dietz and R.E. Smalley,
J. Chem. Phys. 75, 2118 (1981)
- /68/ M. L. Fraser-Monleiro, L. Fraser-Monleiro,
J. J. Butler, T. Baer and J. R. Hass,
J. Phys. Chem. 86, 739 (1982)
- /69/ K.C. Janda, J. C. Hemminger, J. S. Winn,
S. E. Novick, S. J. Harris and W. Klemperer,
J. Chem. Phys. 63, 1419 (1975)
- /70/ E. Cox,
Rev. Mod. Phys. 30, 159 (1958)
- /71/ R.B. Cundall and S. McD. Ogilvie
in " Organic Molecular Photophysics"
Birks, Ed. Wiley - Intescience, New York ,1975, Kap.2
- /72/ J. M. Steed, T. A. Dixon and W. Klemperer,
J. Chem. Phys. 70, 4940 (1979)
- /73/ D. H. Levy,
private Mitteilung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1981 bis Juli 1983 am Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Baumgärtel durchgeführt.

Die Anregung zu dieser Arbeit geht zurück auf Herrn Prof. Dr. H. Baumgärtel. Ihm möchte ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente und für viele wertvolle Diskussionen ganz herzlich danken.

Herrn Dr. B. Brutschy sei besonders gedankt für seine stete Hilfs- und Gesprächsbereitschaft.

Bei Herrn Dipl.-Physiker P. G. F. Bisling bedanke ich mich sehr für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Für ihre große Hilfe bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit bedanke ich mich bei meiner Frau, Dipl.-Chemikerin Ourania Dimopoulou-Rademann.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Instituts für die kollegiale Arbeitsatmosphäre.

LEBENS LAUF

Klaus Rademann

geb. 7. März 1953

in Diestelow/Meckl.

Eltern : Helmut Rademann, Ilse Rademann, geb. Ahlers

Ausbildungsweg:

Sept. 59 - Juli 67	Volksschule
Okt. 67 - Sept. 70	Chemielaborantenlehrling BASF, Ludwigshafen/Rhein
Sept. 70 - März 72	Chemielaborant BASF, Ludwigshafen/Rhein
Aug. 69 - Aug. 71	Abendrealschule Neustadt/Weinstr.
Feb. 72 - Juli 74	Staatliches Speyer-Kolleg Speyer/Rhein
Okt. 74 - Apr. 81	Studium der Chemie und Physik an der Freien Universität Berlin
April 1981	Abschluß der Diplomprüfung in Chemie
Okt. 78 - Sep. 81	Studentischer Tutor
seit Mai 1981	Wiss. Mitarbeiter

